

Diffusionseffekte in volumenselektiver NMR auf kleinen Längenskalen

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Achim Gädke
aus Haan (Rheinland)

Darmstadt, 2009
D17

Referent: Prof. Dr. Franz Fajara
Korreferent: Prof. Dr. Michael Vogel
externer Referent: Dr. habil. Nikolaus Nestle

Tag der Einreichung: 2.12.2008
Tag der Prüfung: 21.1.2009

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Inhaltsverzeichnis | i |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Herausforderungen der NMR-Tomographie | 1 |
| 1.2 NMR-Instrumenten-Steuerung DAMARIS | 6 |
| 2 DAMARIS | 7 |
| 2.1 Rückblick | 8 |
| 2.2 Nutzungs-Analyse und Modellierung | 10 |
| 2.2.1 Komponenten-Diagramm | 12 |
| 2.2.2 Anwendungsfall-Diagramm | 14 |
| 2.2.3 Modellierung eines NMR Experiments | 15 |
| 2.3 Software-Design und Umsetzung | 18 |
| 2.3.1 Backend - Frontend | 20 |
| 2.3.2 Backend | 23 |
| 2.3.3 Python Frontend | 26 |
| 2.3.4 Dokumentation | 29 |
| 2.3.5 Software-Verwaltung | 30 |
| 2.4 Hardware | 32 |
| 2.4.1 Anforderungen | 33 |
| 2.4.2 Standard-Ausstattung | 34 |
| 2.4.3 Pulsgenerator | 36 |
| 2.4.4 ADC-Karte | 37 |
| 2.4.5 Frequenz- und Phasen-Stabilität | 39 |
| 2.4.6 Frequenz-Generator | 43 |
| 2.4.7 Digital-Analog-Wandler | 45 |
| 3 Versuchsaufbau | 47 |
| 3.1 Statischer Feldgradient | 47 |
| 3.2 Magnetfeld-Geometrie | 50 |
| 3.2.1 Messung der B_0 -Isolinien-Krümmung | 50 |
| 3.2.2 Berechnung des B_0 -Felds | 53 |
| 3.3 Positionierung | 55 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.3.1 | Konstruktion und Ansteuerung | 55 |
| 3.3.2 | Thermische Ausdehnung | 58 |
| 3.4 | Probenkopf | 60 |
| 3.4.1 | Geometrie und Konstruktion der Versuchszelle | 61 |
| 3.4.2 | Flüssigkeitsaustausch | 64 |
| 3.4.3 | Temperierung der Probe | 65 |
| 3.4.4 | HF-Spule und Schwingkreis | 66 |
| 3.5 | Pulse-Shaping | 69 |
| 3.6 | Empfänger | 73 |
| 4 | Theorie | 77 |
| 4.1 | Grundlagen | 79 |
| 4.1.1 | Kernmagnetische Resonanz | 79 |
| 4.1.2 | Bloch-Gleichung | 82 |
| 4.2 | Relaxation | 84 |
| 4.3 | Diffusion | 86 |
| 4.4 | NMR im statischen Feldgradienten | 89 |
| 4.4.1 | Diffusometrie | 89 |
| 4.4.2 | Geformte Pulse | 91 |
| 4.4.3 | Induktionssignal | 93 |
| 4.5 | Simulationsgrundlagen | 95 |
| 4.6 | Skalen-Analyse | 98 |
| 5 | Experimentelle Ergebnisse | 101 |
| 5.1 | Simulationen | 101 |
| 5.1.1 | Beschreibung des Simulations-Codes | 103 |
| 5.1.2 | Überprüfung des Simulations-Codes | 107 |
| 5.2 | Primäres und Stimuliertes Echo | 108 |
| 5.3 | Schichtselektion | 111 |
| 5.3.1 | Echos versus FIDs | 111 |
| 5.3.2 | FIDs im starken Gradienten | 112 |
| 5.3.3 | Grenzen der Schichtselektion | 116 |
| 5.4 | Periodische schichtselektive Anregung | 118 |
| 5.4.1 | Modellierung | 121 |
| 5.4.2 | Magnetisierungs-Profile | 123 |
| 5.5 | Einseitige Einschränkung der Diffusion | 125 |
| 5.5.1 | Modellierung der Messungen | 130 |
| 5.5.2 | Untersuchung des Temperatur-Einflusses | 131 |
| 6 | Ausblick | 137 |

| | |
|--|------------|
| 7 Zusammenfassung/Summary | 141 |
| 7.1 Zusammenfassung | 141 |
| 7.2 Summary | 142 |
| A Programm-Code | 143 |
| A.1 Code zur Experiment-Steuerung | 143 |
| A.1.1 Periodische, geformte Pulse | 143 |
| A.1.2 Positionierung im Experiment-Skript | 145 |
| A.2 Simulations-Code | 146 |
| A.2.1 Bloch-Torrey Gleichung | 146 |
| A.2.2 Simulation des Experiments | 149 |
| A.3 Abgleich von Simulation und Experiment | 150 |
| A.3.1 Auswertungs- und Filter-Routine | 150 |
| A.3.2 Least-Square Fits | 151 |
| B Schaltpläne | 153 |
| C Lebenslauf | 161 |
| D Danksagung | 163 |
| Literaturverzeichnis | 165 |

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Herausforderungen der NMR-Tomographie

Die Resonanz der magnetischen Momente von Atomkernen im Magnetfeld wurde 1937 von Isidor Rabi und Mitarbeitern das erste Mal gemessen [RZMK38]. Sie fanden an einem Molekularstrahl aus LiCl die Resonanzen sowohl von Lithium als auch von Chlor und konnten so die magnetische Momente der Kerne sehr präzise bestimmen.

Wie die Arbeitsgruppen um Bloch und Purcell zeigten, lässt sich die Messung der magnetischen Momente auch an kondensierter Materie durchführen [BHP46, PTP46]. Die Existenz und Größe der magnetischen Momente stehen nicht mehr im Vordergrund der Untersuchung, sondern die Kernspins dienen als Sonde für die Resonanzfrequenzverteilung innerhalb einer Substanz, somit für ihre chemische Umgebung. Seither hat sich die Kernspin-Resonanz (englisch: Nuclear Magnetic Resonance, NMR) zur Erforschung der Struktur der Materie etabliert, so dass die Pioniere Felix Bloch und Edward M. Purcell 1952 mit dem Physik-Nobelpreis geehrt wurden [Blo64].

Ein großer methodischer Fortschritt war der Einsatz von Hochfrequenz(HF)-Pulsen und Puls-Sequenzen, die die Details der Wechselwirkung zwischen Kernspins und der Materie offenbarten [Hah50, Kim97]. Die Relaxation, d.h. die Rückkehr des NMR-Spin Systems in das thermische Gleichgewicht, ist eng verknüpft mit der molekularen Dynamik. Durch Pulssequenzen wurde es möglich, verschiedene Mechanismen der Relaxation zu trennen.

Zwei instrumentelle Meilensteine brachten die Kernspin-Resonanz auf den heutigen Stand: Die Verfügbarkeit von hohen und homogenen Magnetfeldern in supraleitenden Spulen und die Möglichkeit zur schnellen computergestützten Fourier-Transformation, die die Berechnung von Spektren aus Signalen der Zeitdomäne erlaubt.

Der breiten Öffentlichkeit bekannt wurde die NMR in den 1970er Jahren durch die Entwicklung der Kernspin-Tomographie (MRT) (Bild 1.1) durch Raymond

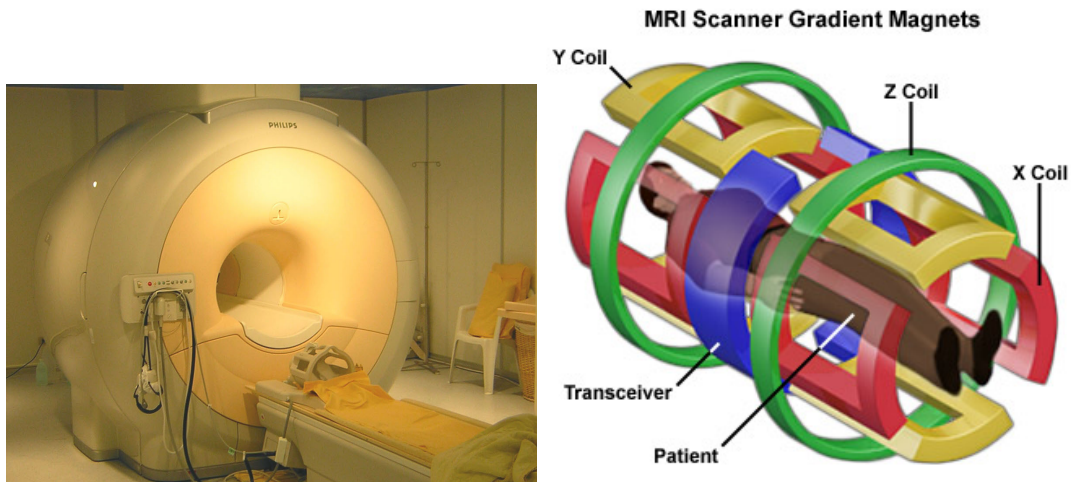


Abbildung 1.1: Klinischer Magnet-Resonanz-Tomograph: Links [Phi] ist der Torus des supraleitenden statischen Magneten zu sehen. Die Liege im Vordergrund fährt den Patienten in die Mitte des Magneten. Am Kopfende ist eine HF-Spule zur hochaufgelösten Bildgebung im Gehirn montiert. Rechts [FSU] sind die Gradientenspulen-Systeme (rot, gelb, grün) für alle drei Raumrichtungen gezeigt und in der Mitte des Bildes (blau) befindet sich die Standard-HF-Sende- und -Empfangeinheit.

Damadian, Paul Lauterbur und Peter Mansfield. Sie ermöglicht die dreidimensionale Darstellung von Organen und Geweben mit gutem Weichteilkontrast. Wegen der großen medizinischen Bedeutung wurde Lauterbur und Mansfield der Nobelpreis für Medizin im Jahr 2003 verliehen [LM]. Die Ortsauflösung entsteht durch schaltbare Gradientenfelder. Durch geeignete Gradienten- und Puls-Sequenzen werden Schichtbilder erzeugt, die mit Computern zu dreidimensionalen Ansichten zusammengefügt werden. Die klinische Tomographie erreicht typischerweise eine räumliche Auflösung in der Größenordnung eines Millimeters.

Seit Mitte der 1980er Jahre wurde von verschiedenen Gruppen versucht, Auflösungen von weit unter einem Millimeter zu erzielen [EC86, HLMH88] (vgl. Abbildung 1.2). Auflösungen im Bereich von einigen zehn Mikrometern sind heute in der NMR-Mikroskopie Routine. Die steigende Leistungsfähigkeit von gepulsten Feldgradienten und Mikro-Hochfrequenz-Spulen ermöglichte seit 2000 in NMR Spektrometern mit Tomographie-Ausrüstung Mikrometer-Auflösung zu erzielen [LKK⁺01, CSP02]. Ciobanu und Pennington gelangen 2003 Aufnahmen der inneren Struktur lebender Zellen [CWP03]. Für diese Art von NMR-Mikroskopie werden Proben mit langen T_2 -Zeiten benötigt.

Beim „Stray-Field-Imaging“ (STRAFI) (Bild 1.3) stellt die T_2 -Zeit eine wesentlich geringere Restriktion dar. Bei dieser Methode wird üblicherweise in den starken (50–100 T/m) aber zeitlich konstanten Gradienten außerhalb des normalerweise genutzten homogenen Bereiches an supraleitenden Magneten gemessen [SAS88]. Die eindimensionalen Schichtprofile bieten eine planare Mikrometer-

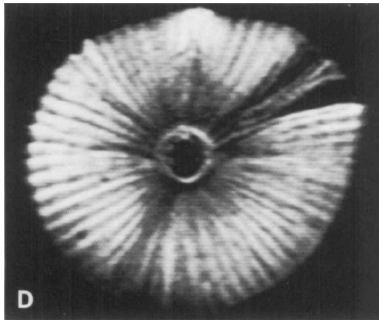


Abbildung 1.2: ^1H -NMR Bild des Schirms einer Schirmalge (acetabularia) aus [HLMH88], (7 mm Durchmesser, 50 μm Auflösung)

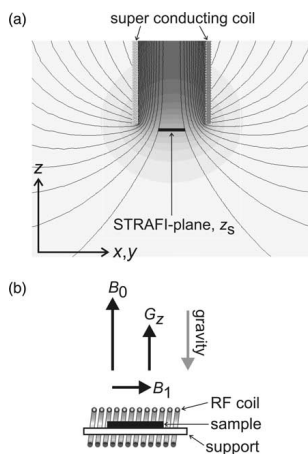


Abbildung 1.3: Prinzip eines Stray-Field-Imaging (STRAFI) Versuchsaufbaus. Die Probe wird im Randfeld eines supraleitenden Magnets positioniert und die Spins der Probe in einer planaren Schicht angeregt, so dass ein eindimensionales Profil entsteht. (Bild aus [MBM06])

Auflösung begrenzt durch die Krümmung der Magnetfeld-Isoflächen [MBM06].

Bei der Magnet-Resonanz-Kraft-Mikroskopie (MRFM) (Bild 1.4) wird mit einem alternativen Ansatz der Detektion der NMR gearbeitet, der bei kleinen Probenvolumina eine deutlich höhere Nachweisempfindlichkeit als die konventionelle induktive NMR Detektion erlaubt. Dieser basiert auf der Rasterkraft-Mikroskopie [Gie03], wobei mit einem Kantilever¹ mit einer ferromagnetischen Spitze gearbeitet wird. Diese Spitze erzeugt in einem magnetischen Hintergrundfeld einen sehr starken Magnetfeldgradienten von einigen tausend T/m oder mehr [Sid91, KHM08]:

Eine NMR-Probe wird in der Nähe der Spitze positioniert. Durch Pulse einer günstig gewählten Resonanzfrequenz wird die Probe im starken Gradientenfeld ortsselektiv angeregt. Durch diese Modulation der gegenseitigen magnetischen Kräfte zwischen der Spitze und den Kernspins wird der Kantilever zum Schwingen gebracht. Werden die Modulationspulse passend zur mechanischen Schwingungsdauer des Kantilevers wiederholt, wird dessen Auslenkung durch mechanische Resonanz verstärkt. Durch Verschieben der Probe wird die Amplitude der mechanischen Schwingung abhängig vom Ort gemessen und aufgezeichnet. Dieses Verfahren wird auch „mechanisch detektierte NMR“ genannt. Unter Vakuum bei tiefen Temperaturen (0,6 K) lassen sich 90 nm große Strukturen auflösen

¹ mikromechanischer Hebelarm

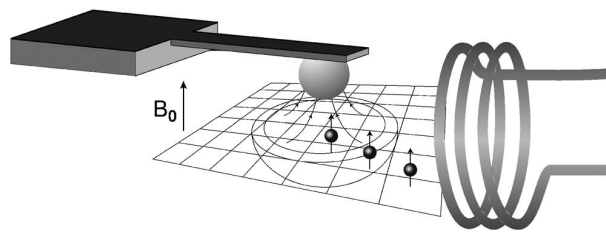


Abbildung 1.4: Prinzip eines Magnet-Resonanz-Kraft-Mikroskops (MRFM). Die ferromagnetische Spitze auf dem Kantenhebel erzeugt einen Magnetfeld-Gradienten im Magnetfeld B_0 . Durch eine HF-Spule können die resonanten Kernspins in der Probe manipuliert werden. Deren magnetischen Momente bringen bei einer geeignet gewählten Pulsfolge den Kantenhebel zum Schwingen. (Bild aus [KHM08])

[MPDR07]. Bei Raumtemperatur und in Luft wird der Kantenhebel derart gestört, dass bisher nur eine geringere Auflösung von $14\text{ }\mu\text{m}$ erzielt wurde [SV97]. 2004 ist es gelungen einzelne Elektronen-Spins mit ihrem mehr als tausendfach höheren magnetischen Moment in einem MRFM Versuchsaufbau zu messen [RBMC04].

Die zerstörungsfreie Untersuchung mikroskopischer biologischer Systeme unter Umgebungsbedingungen ist ein attraktives Ziel – Diffusion setzt jedoch den NMR-Mikroskopie-Methoden Grenzen [CE88]: Um eine hohe Ortsauflösung zu erzielen, werden zusätzlich zu starken Magnetfeld-Gradienten im STRAFI lange HF-Pulse bzw. in der MRT lange Signal-Aufnahme-Zeiten benötigt. Die zufällige Bewegung durch Diffusion lässt während dieser Zeit das Bild verschwimmen: Für Wasser bei Raumtemperatur ist nach 1 ms beträgt die Ortsunschärfe $2\text{ }\mu\text{m}$. Für MRT und STRAFI begrenzt die Gradienten-Stärke die instrumentell erreichbare Auflösung auf ca. $3\text{ }\mu\text{m}$. Die typische Schwingungsdauer eines MRFM Kantenhebers beträgt ca. $0,1\text{ ms}$; die zu erwartenden Auswirkungen der Diffusion im Mikrometer-Bereich auf MRFM Bilder sind bisher nicht experimentell untersucht worden [NSV01]. Diese Arbeit legt Grundlagen in Experimenten wie Simulationen, um die Wirkung von Diffusion auf Schichten mit Dichten im Mikrometerbereich, die durch die Verfahren der Mikrobildgebung periodisch angeregt werden, quantitativ zu verstehen.

Paul Lauterbur schlug 1992 für die Tomographie ein Verfahren vor, das die Diffusion zur Kontrastverstärkung bei sehr kleinen Details nutzt: „diffusion enhancement of signal and resolution“ (DESIRE) [Pen03]. DESIRE bläst bildlich gesprochen ein Voxel (dreidimensionaler Bildpunkt) mit Hilfe der aus dem Volumen herausdiffundierenden Spins auf (Abbildung 1.5): Bei wiederholter Anregung dieses Volumens werden durch die Diffusion immer mehr angeregte Spins außerhalb des eigentlichen Bildpunktes verbreitet. Deren Gesamtmenge wird dann anschließend stellvertretend für das Voxel gemessen.

Erste praktische Experimente zum DESIRE-Konzept mit ein- und zweidimensionalen Aufnahmen wurden erst zehn Jahre später durchgeführt, der Zu-

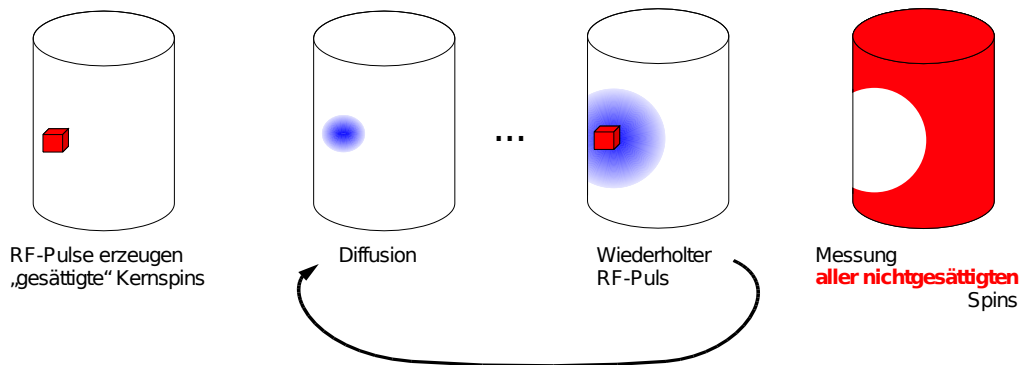


Abbildung 1.5: Die Wirkung von DESIRE zur Erhöhung der Auflösung und Empfindlichkeit der MRT in diffusiven Medien, vorgeschlagen von P. Lauterbur [Pen03]: Wiederholt wird ein Voxel angeregt, durch die Diffusion vergrößert sich das Volumen mit angeregten Kernspins. Am Ende werden stellvertretend für das Voxel alle verbleibenden nicht angeregten Kernspins gemessen.

gewinn an Signalqualität betrug einen Faktor 8 [CWP04]. Das eindimensionale Profil des Bodens einer Wasser-Küvette wurde 2008 mit gepulsten Feldgradienten untersucht [WZF08]. Durch den DESIRE Effekt wurde eine 25-fache Signal-Verstärkung erreicht und der Einfluss einer nahen Diffusionsbarriere auf das Signal gemessen.

Diese Arbeit stellt experimentelle Ergebnisse einer eindimensionalen Probe vor, der Mechanismus der Ausbreitung der angeregten Spins wird untersucht und die Messergebnisse detailliert durch Simulationen beschrieben. Da der eingesetzte statische Feldgradient zwar um das 30-fache stärker als die gepulsten Gradienten aber nicht schaltbar (statisch) ist, unterscheiden sich die experimentellen Vorgehensweisen. Das Antwort-Signal wird nicht über die gesamte Probe gewonnen, sondern aus der gleichen Anregungsschicht. Die durchgeführten Experimente lassen sich als „inverses“ DESIRE beschreiben.

Im Fokus dieser Arbeit steht das Verständnis der Auswirkungen der Diffusionskonstante D und Relaxationszeit T_1 auf das NMR-Signal bei periodischer Anregung. Die Rückwirkungen einer nahen Diffusionsbarriere auf die Anregung sind ebenfalls Gegenstand der Untersuchung.

Die instrumentellen Neuentwicklungen, die in Kapitel 3 beschrieben werden, führten zu hinreichender experimenteller Genauigkeit. Der Versuchsaufbau entspricht dem zum Stray-Field-Imaging üblichen Aufbauten. Er ist dabei mit den besten Forschungsgeräten in diesem Bereich vergleichbar [MBM06]. Die Detektion des NMR-Signals aus μm -dünnen Schichten in statischen Feldgradienten bedurfte eigener methodischer Weiterentwicklungen, die in Kapitel 5 vorgestellt

werden. Außerdem werden dort anschließend die Messung und Simulation des Diffusionseffekts auf solche dünne Schichten diskutiert.

1.2 NMR-Instrumenten-Steuerung DAMARIS

Das Entwickeln und Bearbeiten neuer physikalischer Fragestellungen ist eng mit der instrumentellen Weiterentwicklung wissenschaftlicher Messmethoden verbunden. Das Projekt „Darmstadt MAgnetic Resonance Instrument Software“ (kurz: DAMARIS) konzipierte ein modulares Hardware und Software-System zur Unterstützung unterschiedlichster Eigenbau-NMR Spektrometer für den Forschungsbetrieb.

Die Entwicklung und der Test der Software- und der Hardware-Komponenten wurden im Laufe dieser Arbeit stark beeinflusst von den etablierten und neu entwickelten Fragestellungen der NMR-Arbeitsgruppen in der Festkörperphysik [SGN06, Ros06, GFG⁺07, Ham07, Kre08, Ple08, SHG⁺08]. Die nötige

- Vielseitigkeit zum Einsatz an unterschiedlichen Spektrometern,
- Flexibilität zur Umsetzung neuer Ideen und
- Standardisierung, so dass Erfahrungen und Vorgehensweisen auf andere Spektrometer übertragen werden können,

erforderte eine genaue Analyse, die der Umsetzung vorausging.

Die entwickelte grafische Benutzeroberfläche, die allen Spektrometern eine einheitliche Bedienung gibt, ist ihr bekanntester Bestandteil. Eine Bedienungsanleitung wurde von Markus Rosenstihl in seiner Diplomarbeit geschrieben und ist auf der Webseite des Projektes verfügbar [Ros06]. Ein englischer Übersichtsartikel ist in Diffusion-Fundamentals erschienen [GRS⁺07].

So beschränkt sich das Kapitel 2 der Dissertation auf die Beschreibung der Leitlinien der Software und Hardware. Detailliert wird auf die Wahl und Eigenschaften der Standard-Hardware eingegangen. Im experimentellen Teil (Kapitel 3) werden die HF-Pulsformung und die Positionierung beschrieben. Sie sind zusammen mit der Möglichkeit komplexe periodische Pulsmuster zu erzeugen Voraussetzung für die Experimente aus Kapitel 5.

Die Programmierung und der Einsatz des Digital-Analog-Konverters, geeigneter Feldwert-Rampen für gepulste Feldgradienten Messungen, Kalibrierung des Magnetfeldes des Field-Cycling-Spektrometers oder Phasenzyklen stimulierter Echo-Messungen sind Gegenstand der jeweiligen projektspezifischen Arbeiten [Ros06, Ple08].

Kapitel 2

DAMARIS

Die NMR Spektrometer-Steuerung „DArmstadt MAgnetic Resonance Instrument Software“ (kurz DAMARIS) wurde seit 2004 entwickelt und wird an Spektrometern in Darmstadt (AG Fujara, Festkörper-Physik, TU Darmstadt), Dortmund (R. Böhmer, Experimentelle Physik III, TU Dortmund), Berlin (H.M. Vieth, Institut für Experimentalphysik, FU Berlin) eingesetzt.

Das Labor in Darmstadt besitzt zehn unterschiedliche NMR Spektrometer, die fast alle in Eigenbau entstanden sind:

- drei Standard-NMR-Spektrometer (zwei Deuteronen-Spektrometer, sowie Fortgeschrittenen-Praktikum),
- ein mechanischer Field-Cycling Aufbau (einsetzbar an einem Deuteronen-Spektrometer),
- zwei elektronische Field-Cycling Spektrometer,
- ein gepulstes Feldgradienten-Spektrometer (PFG),
- ein Spektrometer mit „Magic-Angle-Spinning“ Ausrüstung von TecMag,
- zwei statische Feldgradienten-Spektrometer (SFG) sowie
- ein NQR-Spektrometer, welches große Ähnlichkeit zu NMR Spektrometern hat, jedoch keinen Magneten benötigt.

An diesen Versuchsaufbauten werden unterschiedliche Methoden der Kernspin-Resonanz angewendet. Die Aspekte, unter denen die einzelnen Messsignale ausgewertet werden, unterscheiden sich stark, ebenso der erforderliche Bereich der Parameterwahl. Hinzu kommen die verschiedenen Gewohnheiten und „Traditionen“ der Nutzer, was Signal-Korrektur und Auswertung angeht.

Dieses Kapitel gibt einen Überblick (siehe Abbildung 2.1) über alle Teilprojekte und erläutert die Grundstruktur. Dabei ist zu erkennen, dass die Spektrometer-Steuerung nicht nur ein einziges großes Programm ist, sondern auch aus Hardware, Experiment-Aufbau und Dokumentation besteht.

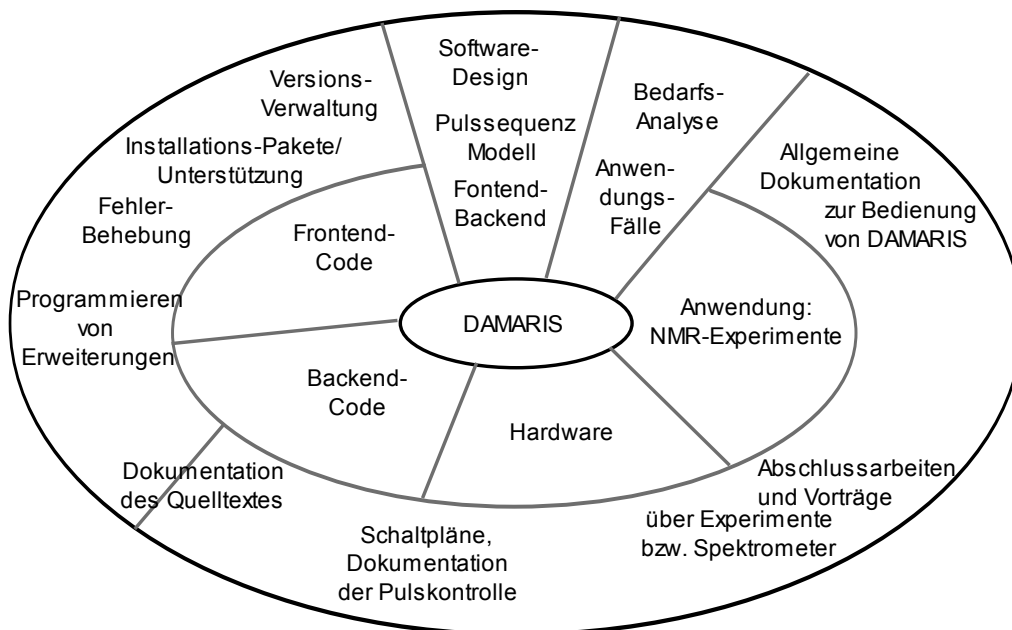


Abbildung 2.1: Überblick über das DAMARIS-Projekt

Im folgenden soll dargelegt werden, welche Entwicklungsmöglichkeiten berücksichtigt wurden und welchen Anteil die Software an der wissenschaftlichen Arbeit des Instituts hat. Das Projekt DAMARIS wurde begonnen, um den Wunsch nach größtmöglicher Kontrolle über das Experiment und die Datenverarbeitung zu erfüllen und gleichzeitig eine Vielzahl von Spektrometern kostengünstig ausstatten zu können. Der nächste Abschnitt 2.1 berichtet von den Erfahrungen mit der Vorgänger-Software und ähnlichen Projekten. Im Abschnitt 2.2 werden die Einsatz-Umgebung, Komponenten und Anwendungsfälle erfasst und beschrieben. Aus dieser Analyse heraus werden in 2.3 die Leitlinien der DAMARIS-Software entwickelt und die Umsetzung beschrieben. Auf die Hardware und deren Einbindung wird im Einzelnen in Abschnitt 2.4 eingegangen.

2.1 Rückblick

Die Entwicklung baut auf den Erfahrungen mit einer Serie von Eigenbauspektrometern auf, die vor allem auf die Arbeiten von Gerald Hinze (Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz, AK Sillescu) und Kollegen ab 1990 zurückgehen. Diese Spektrometer-Steuerungen setzten sich aus einem handelsüblichen PCs mit spezialisierten Zusatzkarten, einer Pulskarte und einem Transienten-Rekorder (=Analog-Digital-Wandler mit Speicher auch ADC-Karte genannt), zusammen. Dieses Konzept grenzt sich damit von Prozess-Steuerungs-Standards wie

VME-Bus oder CAMAC ab und bietet die Möglichkeit, die Spektrometer-Steuerung mit einem gängigen Betriebssystem bzw. Desktop-Umgebungen zu verknüpfen. Es ist eine kostengünstige Alternative zu den Steuerungen der etablierten NMR Spektrometer Hersteller.

Dass diese Hard- und Software nun ersetzt werden muss, liegt an alternden elektronischen Teilen, die schwer in gleicher Bauart ersetzt werden können. Weniger offensichtlich ist, dass auch Software „altert“:

- Treiber werden nicht mehr vom Hersteller gepflegt,
- Programme und Betriebssysteme entsprechen nicht mehr den Bedürfnissen der Nutzer,
- neue Hardware setzt neuere Software voraus,
- das Wissen zur Benutzung der Software ist unzureichend oder nicht schriftlich dokumentiert,
- neue Experimente und Auswertungs-Methoden werden notwendig und
- die Quelltexte der Programme lassen sich nicht weiter nutzen, da
 - sie schlecht kommentiert und ohne Berücksichtigung von Kompatibilität geschrieben sind,
 - sie nur von einem bestimmten – veralteten oder verlorenen – Compiler übersetzt werden können.

Die „Hinze-Software“ wurde in Mainz, Dortmund und Darmstadt ca. 15 Jahre lang verwendet [Hin94]. Es entstanden in diesen Labors verschiedene Erweiterungen, die jedoch nie zu einer gemeinsamen Version vereint wurden. Da die „Hinze-Software“ für die MS-DOS Konsole und direkten Hardware-Zugriff ohne unterliegendes Multitasking-Betriebssystem geschrieben wurde, ist sie nur auf Betriebssysteme übertragbar, die einen „DOS-Modus“ haben (letzte Version Windows ME, 2000).

Durch die Diplomarbeit von Markus Nolte im Jahr 1999 wurde versucht, diese Software zu ersetzen [Nol99]. Das Projekt basierte auf LabVIEW [Nat08], einer Programmierumgebung, die es ermöglicht, „virtuelle Instrumente“ (VIs) sehr schnell zu erstellen. Die Funktion dieser VIs wird über eine grafische Programmiersprache festgelegt, die einer „Verkabelung“ von realen Geräten nachempfunden ist. Vorteilhaft ist eine Benutzeroberfläche, die schnell erstellt und an die augenblicklichen Bedürfnisse angepasst werden kann. Deren Wirkungsweise ist bis zu einem gewissen Grad der Darstellbarkeit am Bildschirm einfach erfassbar.

Trotz der genannten Vorteile von LabVIEW waren die meisten Nutzer nicht in der Lage, die Funktionen selbständig zu erweitern, so dass dies von Markus

Nolte über Jahre selbst erledigt werden musste. Ebenso war es nicht einfach möglich, die Datenverarbeitung den Bedürfnissen des jeweiligen Experiments anzupassen, ohne auch die anderen Experimente, die auf das gleiche VI zurückgreifen, ungewollt zu verändern. So existierten auf jedem Spektrometer im Detail sehr unterschiedliche Versionen in vielen Kopien, die sich nicht zentral warten oder erneuern ließen.

Neben der Software wurde bei diesem Projekt die alte Hardware nur teilweise ersetzt. Die ältesten Hardware-Komponenten waren PC Erweiterungskarten des Typs „Industry Standard Architecture“ (ISA), einem Standard von 1981. Dazu gehörten die Transienten-Karten von IMTEC und die Pulskarten von S.M.I.S. [S.M90, IMT96]. Die Treiber der Karten waren bereits unter Windows 95 nur mit Rückwärts-Kompatibilitäts-Modi nutzbar [Nol99]. Der ISA-Standard wurde seit 1992 vom PCI Standard („Peripheral Component Interconnect“) langsam abgelöst. Bereits bei Beginn des DAMARIS-Projekts war es schwierig, moderne PCs mit ISA-Aschlüssen zu erhalten. Die PCI-gestützten Transienten-Karten von Dattel wurden von der LabVIEW und der „Hinze-Software“ genutzt [Dat00]. Für die ISA Puls-Karten von S.M.I.S. wurde erst 2002 mit den Produkten von SpinCore ein Ersatz gefunden [Spi05].

2.2 Nutzungs-Analyse und Modellierung

In der Arbeitsgruppe wurden ab 2003 die Vor- und Nachteile der bisher eingesetzten Spektrometer-Steuerungen diskutiert. Es stellte sich als unmöglich heraus, alle Steuerungen beizubehalten und die zukünftig erforderlichen Erweiterungen durchzuführen. Die weitere Verwendung von LabVIEW wurde verworfen, da LabVIEW 6 keine Versionskontrolle der VIs ermöglichte und damit eine einfache Aktualisierungs-Prozedur für die zentral gepflegten Komponenten nicht durchführbar erschien. So wurden weitere Alternativen erwogen. Insbesondere wurde eine größere Souveränität des Nutzers über den Experiment-Ablauf (Schleifen-Zahl und Reihenfolge der Parameter für die jeweilige Pulssequenz) und die Signal-Verarbeitung gefordert.

Die Erfahrungen mit der Software NTNMR von TecMag, die am MAS Spektrometer eingesetzt wird, sind sehr ambivalent: Einerseits umfasst sie eine intuitive grafische Oberfläche, andererseits arbeitet die Software nur in Grenzen, die unzureichend dokumentiert sind, zuverlässig. Details der Funktionsweise sind nicht in der Referenz dokumentiert. Die Ausstattung weiterer Systeme würde einen erheblichen finanziellen Aufwand mit sich bringen, da auch die TecMag Hardware für jedes Spektrometer angeschafft werden müsste.

In Veröffentlichungen wurde das freie Software-Projekt ODIN (Object-Oriented Development Interface for NMR) vorgestellt [Jv04, ODI]. Es ist zur Steuerung von Tomographen entworfen. Experimente werden in der Sprache C++ durch abgeleitete Klassen definiert, die mit Hilfe der Methoden in den Basisklassen die

Puls-Sequenzen beschreiben. Diese Definition kann zusammen mit den Spektrometer-spezifischen Basis-Klassen compiliert und dann auf diesem Spektrometer ausgeführt werden. ODIN liegt das Modell eines NMR-Experimentes zu Grunde, das einen Zustands-Objekte-Baum in „depth-first“ Ordnung durchläuft und dadurch die Reihenfolge der Ereignisse festlegt. Eine solche Baumstruktur – ähnlich einem „Parse-Tree“ beim Interpretieren von Programm-Code – wird auch in DAMARIS genutzt (siehe 2.2.3). Eine für NMR Experimente außerhalb der Topographie nutzbare grafische Nutzer-Oberfläche wird in der Veröffentlichung über ODIN nicht vorgestellt. Ebenso bietet dieses Projekt keine günstige Lösung für die Hardware-Ausstattung neuer Spektrometer, da es auf existierende kommerzielle Tomographie-Hardware zurückgreift.

Durch persönliche Gespräche auf Konferenzen erfuhr der Autor von Insel-Lösungen für Spektrometer-Steuerungen von Tomaž Apih (Institut „Jožef Stefan“, Ljubljana, Slowenien), Daniel Canet (Nancy, Frankreich) [HCF⁺08], Gerd Buntkowsky (vormals Berlin, jetzt Physikalische Chemie, Darmstadt) und Dieter Suter (Fachbereich Physik, Technische Universität Dortmund). Die Arbeiten wurden jedoch häufig nach der Erstellung einer Abschlussarbeit eingestellt und das eine aufgebaute Spektrometer weitgehend unverändert weiterbetrieben.

Ein anderes Beispiel ist der PulseBlaster Compiler, der von Tomaž Apih zur Durchführung von NMR/NQR Experimenten entwickelt und frei zur Verfügung gestellt wurde [Api02]. Dieses Programm beschränkt sich auf die bequeme Ansteuerung des Pulsgenerators „PulseBlaster“ der Firma SpinCore mit all seinen Fähigkeiten. Damit ermöglicht es eine schnelle Umsetzung von komplizierten Pulsmustern. Jedoch muss die Datenaufnahme in einem separaten Programm umgesetzt werden, auch fehlt die Möglichkeit, automatisiert Zeiten in der Pulssequenz zu variieren.

Das hier vorgestellte Software-Modell berücksichtigt die langjährigen Erfahrungen der Arbeitsgruppe mit unterschiedlichen Spektrometer-Steuerungen. Das breite Spektrum der Erwartungen an Spektrometer und ihre Bedienung machen es nötig, die Aufgabe einer Steuersoftware genauer zu untersuchen und die Nutzer mit ihren unterschiedlichen Fähigkeiten zu beachten. Zur Modellierung der Anforderungen und Software-Nutzung werden im folgenden Begriffe und Notationen der „Unified Modeling Language“ (UML) genutzt [BRJ99].

Die Betrachtungsweise in diesem Kapitel unterscheidet sich deutlich von der üblichen „Geräte“ orientierten Sichtweise, da sie typische Arbeitsabläufe in den Mittelpunkt stellt: den Forschungslaborbetrieb, die Arbeitsteilung unter den Angestellten und den (Weiter-)Entwicklungsprozess der Spektrometer. Der NMR-Messvorgang wird im Abschnitt 2.2.3 modelliert und die Hardware wird im Unterkapitel 2.4 beschrieben.

Es war von vornherein nicht beabsichtigt, den gesamten übliche Modellierungs-Prozess für einen „top-down-approach“ anzuwenden, da die vollständige Modellierung, Entwicklung, der Test und die Dokumentation die Erfahrung und Arbeitskapazität der Gruppe überstiegen hätte. Statt dessen ist ein inkrementeller

Entwicklungsprozess¹ verfolgt worden, welcher viele Vorteile für ein Forschungslabor bietet:

- Es werden schnell erste Ergebnisse erzielt.
- Der Kern der Anwendung wird frühzeitig ausgetestet.
- Die Anforderungen in einem Forschungslabor sind nicht abschließend zu erfassen.
- Ob eine Erweiterung nützlich ist, stellt sich während der probeweisen Anwendung heraus, ohne dass viel Arbeit investiert wird.

Allerdings erfordert diese Form von Entwicklung ein modulares Design, welches eine klare Trennung der Arbeitsfelder der Mitarbeiter ermöglicht. Die Abgrenzung von Komponenten und Arbeitsfeldern wird in den Abschnitten 2.2.1 bzw. 2.2.2 vorgenommen. Da Entwicklungsprozess und Nutzung gleichzeitig stattfinden, kann die Anpassung der Komponenten-Schnittstellen während der Entwicklung zu Kompatibilitäts-Problemen bei der Nutzung verschiedener Software-Versionen führen. Dieser Nachteil muss durch Aktualisierung der Dokumentation und Beratung der Nutzer ausgeglichen werden.

Die Überprüfbarkeit der Experiment-Steuerung und Daten-Verarbeitung ist durch Programme mit verfügbarem Quelltext am besten gewährleistet. Darüber hinaus bietet „freie Software“ im Sinne von Richard Stallmans vier Freiheiten die Möglichkeit [Sta, Wic05]:

1. das Programm für jeden Zweck einzusetzen,
2. das Programm zu untersuchen,
3. auf die eigenen Bedürfnisse anzupassen und
4. diese Anpassungen wie das gesamte Programm weiter zu geben.

Somit ist „freie Software“ ideal für wissenschaftliche Arbeit.

2.2.1 Komponenten-Diagramm

Zunächst dient das Komponenten-Diagramm 2.2 dazu, alle Teile eines NMR-Versuchs und deren Bezüge aufeinander als „Assoziation“ festzuhalten. Es werden nicht nur Geräte als Komponenten aufgezählt, sondern auch Programme, Datenspeicher und Anleitungen. In diesem Diagramm sind vier Typen von Symbolen verwandt:

¹Schrittweises (planvolles) Erweitern eines Programms, dessen bereits vorhandenen Funktionen benutzt werden.

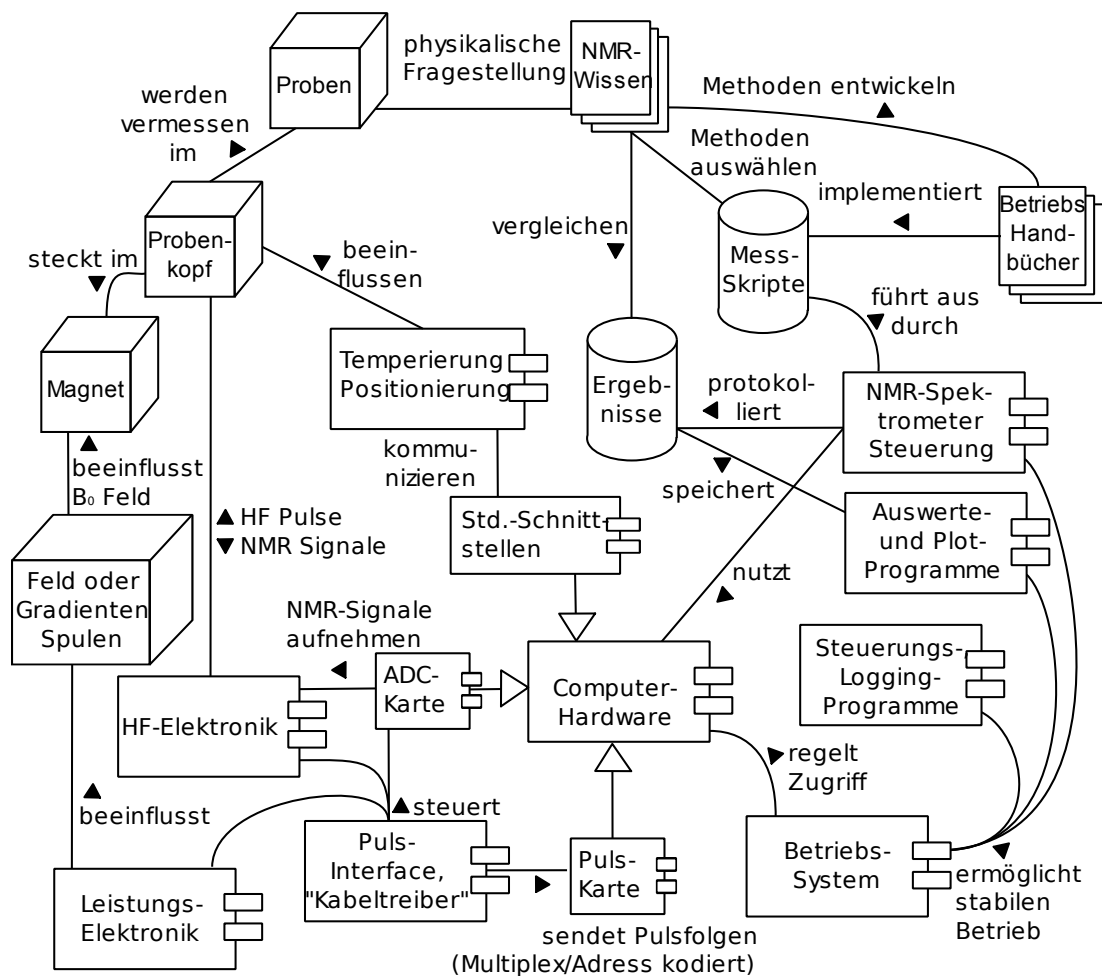


Abbildung 2.2: „Komponenten-Diagramm“ Diagramm eines Spektrometers: Die durchgezogenen Linien ohne Pfeilspitze sind Assoziationen (z.B. Handlungen oder Datenflüsse), die eine Richtung (ausgefüllte Dreiecke) haben können. Die Linien mit unausgefülltem Pfeil zeigen auf ein „verallgemeinertes“ Bauelement (Abstraktion).

- Digitale Steuerungen bzw. deren Software-Repräsentation und andere Software (Rechteck mit zwei Etiketten)
- digitale Daten-Speicher (Zylinder)
- Analoge und mechanische Bauelemente (Quader)
- Literatur, (nur) für Menschen lesbare Dokumente (Stapel von Blättern)

Sind Komponenten zu einer abstrakteren Komponente zuzuordnen, so wird dies als Pfeil-Linie mit nicht ausgefüllten Pfeil dargestellt. Es steht nicht das funktionale Zusammenspiel wie bei einem Ablaufdiagramm im Vordergrund, die Assoziationen können ganz unterschiedlicher Qualität (Steuerung, Abgleich, Verbrauch) sein.

Jede Komponente muss beim Software-Design berücksichtigt werden: Einige Module werden als Code realisiert, sie besitzen dann Schnittstellen (Funktionsaufrufe, Dateiformate) zu Modulen oder Programmen, die mit ihnen verbunden sind. Andere Module existieren außerhalb des Computers (z.B. Lehrbücher und Handbücher) und beeinflussen die Wertebereichswahl und Namensgebung der Parameter in Mess-Skripten. Hier ist die Aufgabe des Programmierers, die Wertebereichswahl und Namensgebung in den Mess-Skripten zu ermöglichen. Die Umsetzung einer Assoziation muss nicht unbedingt ein Programm oder Funktionsaufruf sein, sondern die Möglichkeit, z.B. Daten in geeignetem Textformat über die Zwischenablage in ein Auswertungs-Programm zu kopieren oder geeignete Dateizeichnungen für einzelne Proben zu nutzen. Diese Möglichkeiten werden nicht direkt vom Programmierer eröffnet, sondern durch die Nutzung der anderweitig zur Verfügung gestellten Software und dem Verhalten der Anwender.

2.2.2 Anwendungsfall-Diagramm

Drei Gruppen von Akteuren lassen sich im Laborbetrieb identifizieren:

Material-(Physik) Wissenschaftler Die Anwendung des Gerätes ist klar definiert, jedoch das Ergebnis bedarf unter Umständen gründlicher Interpretation: Gast-Wissenschaftler, Material-Wissenschaftler, Chemiker, Studenten im Fortgeschrittenen-Praktikum. Er/Sie wählt Methoden aus Lehrbüchern oder Veröffentlichungen aus, setzt sie auf dem Spektrometer ein. Er vertraut darauf, dass das Instrument dazu in der Lage ist.

Instrument-/Methoden-Wissenschaftler Verfolgt ein wissenschaftlich motiviertes Ziel, der Weg dahin ist nicht klar, das Ziel kann sich gar als unmöglich erreichbar herausstellen: DoktorandIn mit Schwerpunkt der NMR-Methoden-Entwicklung, „Instrument-Scientist“ oder Nutzer von projektspezifischen Zusatzgeräten. Er/Sie überprüft die Funktion und erweitert die Fähigkeiten eines Spektrometers durch gezielte Eingriffe in Hard- und

Software, um ein wissenschaftliches Ziel zu erreichen. Dieses kann entweder eine generelle Verbesserung der Leistungsfähigkeit des Geräts sein oder aber das Erreichen von bestimmten Spezifikationen, die sich aus einer wissenschaftlichen Aufgabe ergeben.

Beide Ziele sind Gegenstand dieser Dissertation: Die Erweiterungen sind in Kapitel 3 beschrieben und werden für die Experimente in Kapitel 5 genutzt.

Techniker/Ingenieur Handelt im Auftrag der Wissenschaftler: Es gibt ein klar umrissenes Ziel, sowie genaue Definition der Schnittstellen, damit ist die Erfüllung des Auftrags eindeutig feststellbar: Ingenieur, Werkstudent oder andere (festangestellte) Mitarbeiter. Er stellt die generelle Funktionsfähigkeit des Labors sicher.

Die typische Zusammenarbeit dieser drei Akteure ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Tätigkeits-Beschreibungen werden von Labor zu Labor im Detail verschieden sein: In den NMR Labors der Darmstädter Festkörper-Physik gibt es diese drei Gruppen nicht trennscharf, andere experimentell arbeitende Gruppen hingegen haben keine Instrumentalisten und ein eventuell existierender Techniker wird durch geeignetes Service-Personal der Hersteller-Firmen unterstützt.

Die Arbeitsschritte der einzelnen Personen sollten einander nicht im Wege stehen: Ein behobener Fehler in der Spektrometer-Steuerung sollte die Programme des (Material-)Wissenschaftlers nicht unbenutzbar machen. Ebenso sollen neu integrierte Geräte die Standard-Messungen nicht beeinträchtigen.

Um einen geordneten Fortschritt des gesamten Projekts aus den Neuentwicklungen zu gewinnen, ist ein Projekt-Koordinator nötig, der zusammen mit den Entwicklern Realisierungs-Möglichkeiten erarbeitet, die sich in „DAMARIS“ einfügen. Ebenso können Programm-Fehler zentral korrigiert werden. Gelingt dies, so profitieren alle anderen Nutzer von den erzielten Fortschritten.

2.2.3 Modellierung eines NMR Experiments

Ein NMR-Experiment wird häufig in Lehrbüchern in Form einzelner Ereignisse auf einem Zeitstrahl dargestellt und „Puls-Sequenz“ genannt (Teil a) in Abbildung 2.4). Bei komplizierteren Apparaturen (Tomographen, Mehrkanal-Spektrometer), werden mehrere Zeitstrahlen verwandt um gleichzeitige Ereignisse übersichtlich zu platzieren. Diese Ereignisse sind in zwei Gruppen geteilt: Zum einen gibt es exakt zeitlich festgelegte Tätigkeiten des Spektrometers, wie „HF Pulse einstrahlen“, „Gradienten schalten“, „Feld ändern“, „Datenaufnahme aktivieren“. Zum anderen werden NMR-Phänomene wie Echos oder FIDs als Antwort auf die vorangehenden Aktionen eingezeichnet. Für ein NMR-Experiment ist eine Auswahl dieser Antworten wichtig, so dass die Transienten-Karte diese zu genau festgelegten Zeiten aufnimmt. Die Aktionen müssen mit einer Exaktheit von Bruchteilen von Mikrosekunden ausgeführt werden.

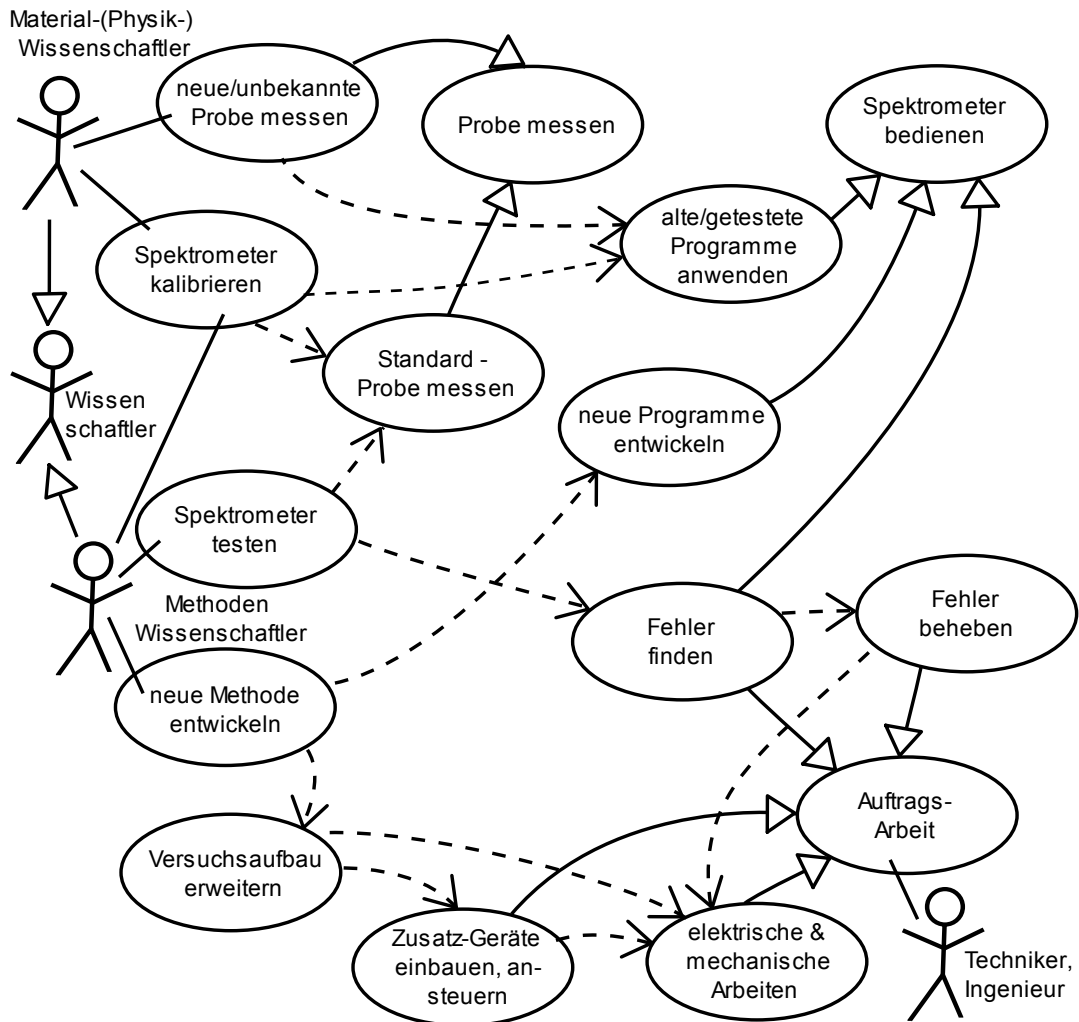


Abbildung 2.3: „Use Case“ Diagramm eines Spektrometers: Die Ellipsen stellen Aktivitäten dar. Die gestrichelten Pfeile bedeuten „beinhaltet“, die durchgezogenen zeigen auf eine „verallgemeinerte“ Tätigkeit oder einen „verallgemeinerten“ Akteur (Strichmännchen/weibchen), die Striche ohne Pfeil weisen Tätigkeiten den Akteuren zu.

Da die Antworten oft durch Rauschen, Driften oder andere systematische Fehler im Empfänger-Teil verfälscht sind, werden Experimente vielfach wiederholt und Mittelwerte gebildet („Akkumulation“). Zusätzlich werden oft systematische Variationen der Puls-Phasen vorgenommen, die es ermöglichen diese Artefakte herauszumitteln und unerwünschte Kohärenzen im Spinsystem zu unterdrücken („Phasenzyklus“).

Während des Durchlaufs einer Puls-Sequenz werden äußere Bedingungen, wie die Lage der Probe, Temperatur, Druck oder deren Zusammensetzung, typischerweise nicht geändert. Es ist aber nie auszuschließen, dass durch eine Messmethode einer dieser Parameter in eine Puls-Sequenz aufgenommen werden muss. Ein Beispiel ist das mechanische Field-Cycling, welches durch Verschieben der Probe längs der Raumtemperatur-Bohrung das B_0 -Feld während der Puls-Sequenz variiert. Nicht alle äußeren Bedingungen werden automatisiert beeinflusst, da der Aufwand der Steuerung sich nicht immer lohnt. Beispielsweise wird die Abstimmung des Probenkopfes bei Spektrometern ohne automatisierte Probenwechslung meist von Hand vorgenommen.

Um aus den Experimenten Schlüsse zu ziehen, werden innerhalb der Puls-Sequenzen Parameter (Zeit-Dauer, Feldstärke, RF-Phase) oder äußere Bedingungen verändert und die Antworten in Bezug zu den Parameter-Änderungen gesetzt. Es ist naheliegend, dass die Festlegung der Parameter-Bereiche sowie die Reihenfolge der Änderungen von der Intention des Forschers bzw. dem zu untersuchenden Gegenstand abhängt. Es ist die gängige Vorgehensweise, die äußeren Bedingungen (z.B. die Temperatur) länger konstant zu halten und vorrangig die Puls-Sequenz-Parameter zu ändern, da sie immer von sehr schnell programmierbaren Geräten ausgeführt werden. Will man jedoch die „Alterung“ der Probe unter dem Einfluss von Temperaturzyklen beobachten, so wird die Temperatur-Schleife in einer weiteren Wiederholungs-Schleife liegen. Die Drift einer Temperatur trotz konstantem Sollwerts lässt sich erkennen, indem im ersten Durchgang nur jeder zweite Punkt einer NMR-Messreihe gemessen wird und in einem zweiten Durchgang die übrigen („Versatz“). Bei einer Drift werden sich die jeweils benachbarten Messwerte deutlich unterscheiden.

Aus der obigen Beschreibung ergeben sich drei Feststellungen:

- Der Kern eines NMR-Experiments ist die „Puls-Sequenz“, welche zeitlich exakt Ereignisse platziert. Das Messergebnis beeinflusst nicht den Fortgang der einzelnen Sequenz. Eine Folge von Puls-Sequenzen und die systematische Änderung der äußeren Bedingungen ist ein NMR-Experiment.
- Dem Experimentator muss möglichst große Flexibilität in der Abfolge von Pulsen, Pulsfolgen und Datenaufnahmen geboten werden.
- Eine solche Sequenz muss durch ein vom PC unabhängigen Gerät ausgeführt werden, da ein Computer mit herkömmlichem Multitasking-Betriebs-

system nicht in der Lage ist, die zeitliche Genauigkeit von Mikrosekunden zu garantieren. Typischerweise geschieht dies durch eine Pulsgenerator-Karte.

Der Wunsch nach Unabhängigkeit des DAMARIS Projektes von spezieller Hardware erfordert ein allgemeines und auf verschiedene Hardware-Typen umsetzbares Modell zur Beschreibung einer Pulssequenz. Um auch Wiederholungen innerhalb der Pulssequenz zu ermöglichen, reicht es nicht aus wie in der „Hinze-Software“ eine einfache Sequenz von Ereignissen zu modellieren. Inspiriert von Struktogrammen (Nassi-Schneiderman-Diagrammen) ergab sich eine zweckmäßige Darstellung von „Puls-Sequenzen“ wie in Abbildung 2.4 [NS73]. Die Programme enthalten keine Variablen, so werden die Schleifen eine festgelegte Anzahl wiederholt, Verzweigungen gibt es folglich auch nicht. Ein Schleifenkopf soll keine Zeitdauer einnehmen und die nebeneinander liegenden Rechteckflächen bedeuten Gleichzeitigkeit, die Länge ergibt sich aus den längsten der gleichzeitigen Aktionen.

Dieses Modell erlaubt die Beschreibung komplexer Pulssequenzen und ermöglicht die exakte Ausführung der Programme auf beliebigen Pattern-Generatoren. Für die Steuer-Software ist entscheidend, dass es sich als Objekt-Baum repräsentieren und bearbeiten lässt. Im Gegensatz zur „Hinze-Software“, die die Pulssequenz durch eine lineare Liste von Zuständen beschrieb, sind nun verschachtelte Strukturen nötig, um Schleifen abzubilden. Baumstrukturen sind aber auch zweckmäßig, um Unterprogramme als eine Untereinheit (einmal ausgeführte Schleife) einfach einkopieren zu können.

Auf eine Implikation sei hier deutlich hingewiesen: Das Modell spezifiziert Zustände, Zustandsübergänge (wie „set phase“ in Abbildung 2.4) werden erst durch die Speicher-Eigenschaften der angesteuerten Geräte erzeugt. Dies kann bei Schleifen zu widersprüchlichem Verhalten im ersten Schleifen-Durchlauf führen, da manche Geräte noch von Anweisungen vor der Schleife beeinflusst sind. Dies kann und muss durch sorgfältiges Programmieren der Puls-Sequenz vermieden werden.

2.3 Software-Design und Umsetzung

Aus der Analyse des letzten Abschnitts heraus wurde eine stark modulare Struktur von DAMARIS entwickelt. Das gewählte zweiteilige „Backend–Frontend“ Modell teilt die Software in einen Steuerungshardware-nahen (Backend) und einen vom „Physiker“ bedienten Experiment-nahen (Frontend) Bereich.

Um bei der Ablaufsteuerung ein hohes Maß an Transparenz zu erzielen, wurde im Backend die Ansteuerung der Geräte durch eine „Chain of Responsibility“ realisiert (siehe 2.3.2). Sie stellt dem Nutzer frei, die Gerätesteuerung durch Hardware-nahe Protokolle selbst zu übernehmen. Die NMR-Signale werden möglichst unbearbeitet an den Nutzer weitergereicht, sodass dieser die Verarbeitung im Detail kontrollieren kann.

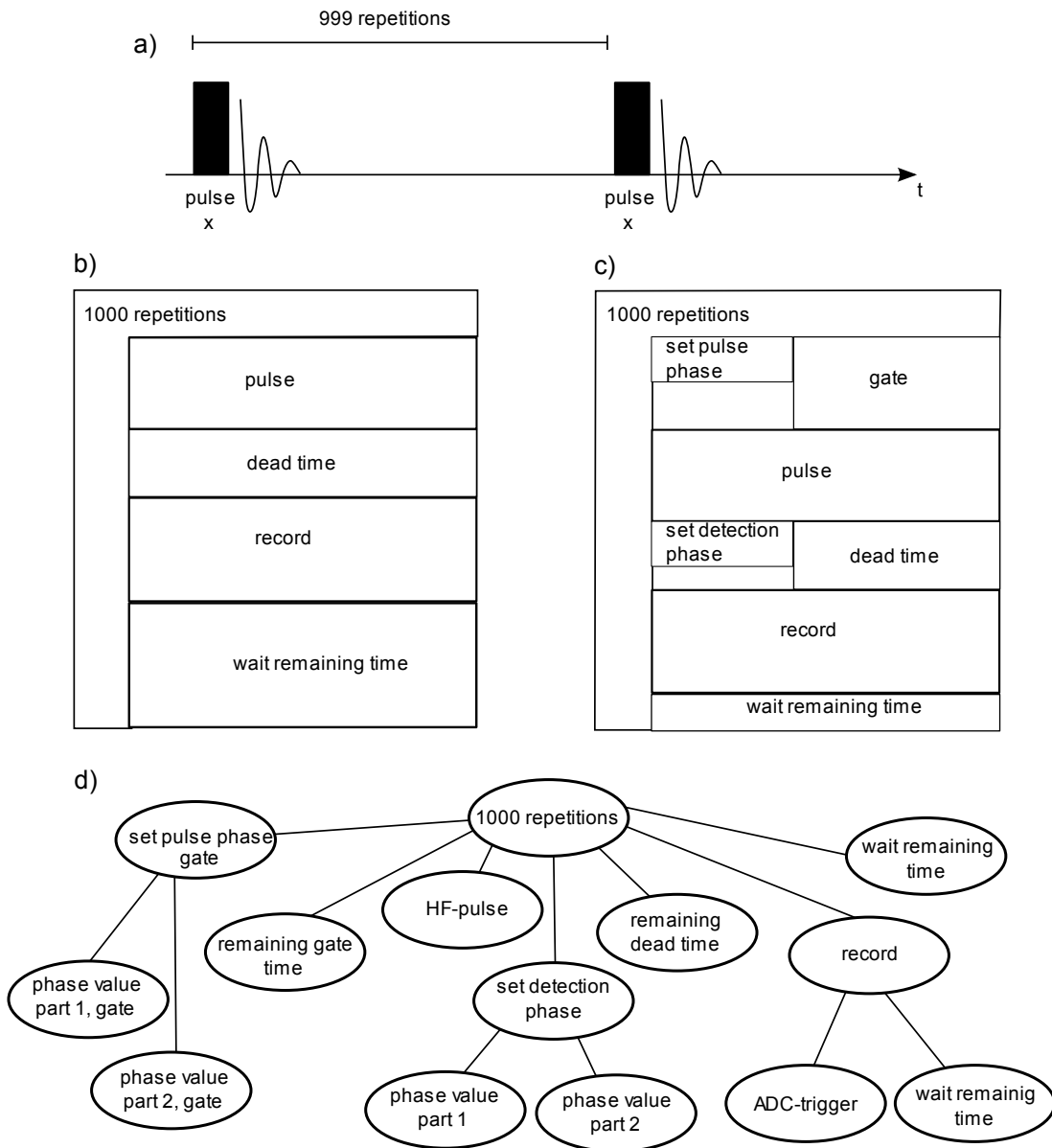


Abbildung 2.4: Definition einer Puls-Sequenz wie sie später in Abschnitt 5.4 verwandt wird: a) wie im „Lehrbuch“, b) in Anlehnung an ein Stuktogramm ohne technische Details, c) mit Berücksichtigung der Schaltzeiten der Geräte, d) Baumdiagramm mit eingefügten Zustands-Sequenzen zur Steuerung der Geräte (hier Leistungs-Verstärker, Frequenz-Generator-Phase, Puls-Schalter und Transienten-Karte)

Eine klare Grenze wurde gesetzt: DAMARIS ist keine Auswertungs-Software, der Zweck der Software ist die Steuerung eines Spektrometers. Die Aufarbeitung und Darstellung der Messergebnisse in DAMARIS soll lediglich dazu dienen, die Qualität der Messdaten während der Messung zu überwachen, sowie die notwendigen Daten für die nachgeordnete Auswertung bereitzustellen. Für die NMR-Datenanalyse gibt es spezialisierte Programme wie NUTS, Delta, MestreNova oder dmfit, mit deren Funktionsumfang nicht konkurriert werden kann [NUT08, Del08, Mes, dmf].

2.3.1 Backend - Frontend

Viele grafische Anwendungen definieren die zu Grunde liegenden Datenstrukturen und Operationen in einem von der Grafik getrennten Bereich, dem „Backend“. Die Interaktion mit dem Nutzer geschieht über das grafische „Frontend“, welches die nötigen Informationen sammelt und durch das Backend die gewünschte Funktion umsetzt. So sind unter Linux Text-basierte Programme gebräuchlich, viele grafische Anwendungen bedienen diese (kpgp, lyx, Python-IDLE). Für rechenintensive Prozesse benutzt z.B. Mathematica einen „Kernel“, der vom „Frontend“ bedient wird. Gängig ist auch die Nutzung von Eingabe-Masken (z.B. im WWW, Online-Kataloge oder lokale Programme) als Frontend zur Benutzung von (lokalen) Datenbanken (Backend).

Für DAMARIS bietet dieser Ansatz folgende Möglichkeiten:

- Backends wie Frontends können ausgetauscht werden: Ein Backend ist für ein Spektrometer spezifisch, hingegen kann das gleiche Frontend an verschiedenen Spektrometern eingesetzt werden
- Das Frontend kann dem Verwendungszweck angepasst werden: „Ein-Knopf-Anwendungen“ und komplexere Programme lassen sich einfach nebeneinander realisieren.
- Die Schnittstelle Backend-Frontend kann so gestaltet werden, dass sie von jeder Programmiersprache zu bedienen ist.
- An dieser Schnittstelle ist das (Fehl-)Verhalten der Programme gut zu verfolgen und überprüfen.
- Die Programmiersprache von Frontend und Backend sind unabhängig wählbar. Die grafische Oberfläche kann also in einer beliebigen Weise umgesetzt werden.

Angestrebt wurde eine möglichst hohe Portabilität, die auf der einen Seite sowohl Linux- als auch Windows-Betriebssysteme unterstützen soll, auf der anderen Seite wird damit erzwungen, dass der Quelltext sich an allgemeine Richtlinien hält

(z.B. ISO C++) und damit Compiler-Unabhängig wird [Hoo06]. Ebenso wurden nur etablierte Software-Pakete, die unter Windows wie Linux verfügbar sind, gewählt, um langfristige Unterstützung sicherzustellen. Damit wird die Plattformwahl in hohem Maß durch die Verfügbarkeit der Treiber zur eingesetzten Hardware bestimmt.

Im folgenden wird die Schnittstelle zwischen Backend und Frontend beschrieben: Um ein einfaches Protokoll zur sequentiellen Abarbeitung zu erhalten, wurde ein Verzeichnis („spool“) im Dateisystem gewählt, welches durchnummerierte Auftrags-Dateien „jobs“ (NMR Experimente, oder Steuerbefehle wie „quit“) enthält. Das Backend erzeugt nacheinander Ergebnis-Dateien „results“, die mit der entsprechenden Nummer in das gleiche Verzeichnis gelegt werden. Diese liest das Frontend zur Verarbeitung ein. Im Normalbetrieb werden die beiden Dateien anschließend gelöscht.

Die nummerierten Aufträge machen eine asynchrone Verarbeitung möglich. Läuft das Backend mit hoher Priorität im Betriebssystem, so wird eine Reihe auf einmal geschriebener NMR-Einzelexperimente unabhängig vom Frontend so schnell wie möglich nacheinander abgearbeitet. Bei Steady-State Experimenten² ist es wichtig, dass der zeitliche Abstand zwischen Experimenten möglichst konstant ist. Hier ist abzuwägen, ob die dem Betriebssystem typische Latenzzeit (-Verteilung) in der Größenordnung einiger Zeitscheiben-Einheiten (typisch 20 ms oder kürzer) ausreicht. Sollte höhere Genauigkeit nötig sein, ist es sinnvoll, die einzelnen Experimente in einer Puls-Sequenz-Schleife als einen „job“ ausführen zu lassen. Dies garantiert unabhängig vom Betriebssystem feste Ausführungszeiten.

Bei einer Verarbeitungsrate von mehr als zehn Experimenten pro Sekunde ist eine strenge Kopplung der Abarbeitung der Experimente mit dem Einlesen der Resultate nicht mehr nötig, da entsprechend der Reaktionszeit des Menschen nicht mehr alle Resultate wahrgenommen werden können. Wird keine hohe Ausführungsgeschwindigkeit benötigt, kann das Frontend angewiesen werden, mit dem Schreiben des nächsten Experiments zu warten, bis alle vorherigen Resultate eingetroffen und dargestellt sind.

Es stellte sich heraus, dass Linux wie Windows durch Datei-System-„Caching“ Festplatten-Zugriffe effizient vermeiden, solange nur einige (ca. hundert) Dateien ständig geschrieben, gelesen und gelöscht werden. Die Geschwindigkeit des physikalischen Festplatten-Zugriffs spielt so eine untergeordnete Rolle, da die „gecachten“ Daten im Hauptspeicher bleiben. Es können typischerweise 20 Experimente pro Sekunde verarbeitet werden, doch diese Werte hängen von Computerhardware, Betriebssystem-Version und deren Konfiguration ab.

Beinhalten die Dateien Text und sind nachvollziehbar strukturiert, so kann die Schnittstelle unmittelbar von Menschen überprüft werden. Die „Extensible Markup Language“ (XML) wurde als ein Mittelweg zwischen effizienter Ma-

²Durch kurze Wartezeiten zwischen den Experimenten kehrt die Magnetisierung nicht ins thermische Gleichgewicht zurück.

schinen-Lesbarkeit und Erstellbarkeit/Lesbarkeit von Menschenhand mit Text-Editoren gewählt [xml06, VB08]. Diese Dokumenten-Strukturierung ist an HTML angelehnt und weit verbreitet. Deshalb kann auf eine Vielzahl von Werkzeugen zum Lesen und Bearbeiten von XML-Dokumenten zurückgegriffen werden. Innerhalb des DAMARIS-Projektes werden zur Zeit „xerces“ und „expat“ eingesetzt [exp08, xer08]. Um effizient größere Mengen von ADC-Daten zu speichern, wird als Kompromiss zwischen Dezimal-Darstellung und (mit XML unverträglichen) Binär-Daten das „base64-encoding“ verwandt, um die Daten schneller als im Textformat schreiben und lesen zu können. [rfc].

Eine nachträgliche erneute Auswertung der Messdaten auf Grundlage der Einzelaufnahmen wird durch die Dateisystem-gestützte Kommunikation möglich, wenn während der Durchführung des Experiments die anfallenden Ergebnis-Dateien nicht direkt nach Verarbeitung gelöscht werden, sondern das gesamte „spool“ Verzeichnis gespeichert wird: Dadurch ist es möglich verschiedene Datenverarbeitungs-Methoden auf den gleichen Messdaten zu testen und weiterzuentwickeln. Dies kann am Büro-Arbeitsplatz durchgeführt werden, da das Frontend keine Hardware voraussetzt. Unterstützt wird dieses Vorgehen durch die Einführung des „description“ Abschnitts in jedem „job“, der die physikalisch bedeutungsvolle Meta-Informationen (z.B. `tau=50e-6`, `pulselength=5e-6`) über das durchgeführte Einzelexperiment enthält. Das Backend übernimmt diesen Abschnitt unverändert in die „result“-Datei. Sind diese Informationen aussagekräftig, kann eine Nachbearbeitung nur aus den „result“-Dateien heraus erfolgen.

Jedoch erzeugt dies große Datenmengen und die maximale Verarbeitungsgeschwindigkeit während des Experiments sinkt, da nun die Daten wirklich auf die Festplatte geschrieben werden müssen, bevor neue Dateien erzeugt werden können. So erzeugen 1000 Einzelaufnahmen von 4096 Samples und zwei Kanälen ca. 23 MB Rohdaten (10 MB komprimiert mit `bzip2`). Die Speicherung bietet sich bei langen Wiederholzeiten, zur Anpassung von Result-Skripten oder zur Untersuchung von instrumentellen Problemen an. Ändert sich eine Probe oder ein Versuchs-Parameter während des Experiments kontinuierlich, ist es hilfreich, die Rohdaten nachträglich zu akkumulieren. So kann „ex-post“ festgelegt werden, welche Zeitabschnitte lang genug sind, um eine hinreichende Signal-Qualität zu erhalten, ohne gleichzeitig die Zeitabhängigkeit des Messergebnisses herauszumitteln.

Das Backend-Frontend-Design erleichterte die Entwicklung von DAMARIS deutlich. Neben dem in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Frontend, gab es einen vom Verfasser erstellten experimentellen Vorläufer sowie ein Frontend in LabVIEW, entwickelt von Holger Stork um 2005. Diese dienten als Test-Umgebung zur Entwicklung des Backends und der zu Grunde liegende Hardware.

Es hat sich als unpraktisch herausgestellt, die Ansteuerung der Umgebungsvariablen (Temperatur o.ä.) auch in das Backend zu integrieren, da z.B. die Temperatur durchgehend überwacht werden muss. War ursprünglich geplant das Backend als „Daemon“ (UNIX) oder „Service“ (Windows) dauerhaft auszuführen, so

wird jetzt das Backend zu Anfang einer Experiment-Serie gestartet und beendet sich selbst am Ende. Dadurch ist die ununterbrochene Aufzeichnung der Umgebungsvariablen nicht mehr möglich, das Backend kann damit diese Aufgabe nicht erfüllen. Ein eigener „Daemon“ für Temperatur-Aufzeichnungen und Steuerung wurde von Markus Rosenstihl im Jahre 2008 entwickelt und getestet.

2.3.2 Backend

Ein Backend ist ein Programm, welches nicht direkt sichtbar oder bedienbar läuft und die wesentlichen Funktionen der Anwendung erfüllt. Der Nutzer kommuniziert nur mittelbar über das Frontend mit dem Backend. Drei Bereiche des DAMARIS-Backend sind zu unterscheiden:

- Die Implementierung der Frontend-Backend Schnittstelle und die Umsetzung des Experiment-Modells in bearbeitbare Datenstrukturen.
- Die Bearbeitung des Experiment-Modells durch eine „Chain of Responsibility“ (siehe [GHJV99]), die zur Konfiguration der Hardware führt, die Weiterleitung der Ergebnisse an die Schnittstellen-Funktionen.
- Das überwachte Ausführen des Experimentes durch Starten und Abfragen der Hardware.

Ein Backend repräsentiert ein bestimmtes Spektrometer im NMR Labor und seine Fähigkeiten. In DAMARIS werden Spektrometer „machine“ genannt. Eine „machine“ ist ein ausführbares Programm, das die vorher aufgezählten Bereiche umfasst. Entsprechend ist in einem „machine“ Programm die Zusammenstellung der Hardware geregelt, deren genaue Interaktion festgelegt und letztlich wird die Job-Verarbeitungs-Schleife aufgerufen. Solche „machines“-Dateien (z.B. `magnexgrad_backend.cpp` oder `PFGcore.cpp`) liegen im Verzeichnis `backends/machines`. Das Sequenz-Diagramm in Abbildung 2.5 zeigt die Ausführungs-Reihenfolge, sie wird im folgenden detaillierter erklärt.

Die Schnittstelle zum Frontend ist im „core“ (Verzeichnis `backends/core`) programmiert. Dies ist insofern der Kern der Anwendung, als dieser Code in jeder „machine“ benutzt wird und hier die Schleife zur sequentiellen Abarbeitung beginnend mit `receive`, endend mit `write_to_file` steht. Es werden außerdem die Experiment-Definitionen aus Abschnitt 2.2.3 in hierarchische Objekt-Strukturen (deklariert in `backends/core/states.h`) umgesetzt und die Resultate in eine passend nummerierte Datei mit festgelegtem Format geschrieben.

Die Klasse `hardware` (deklariert in `backends/machines/hardware.h`) wirkt wie das „Facade“ Entwurfsmuster (aus [GHJV99]): Sie verbirgt Details gegenüber dem „core“, fördert durch geringe Abstraktion eine schwache Kopplung zwischen den DAMARIS internen Treibern. Sie verhindert nicht prinzipiell durch Zugriffsbeschränkungen die direkte Nutzung der Hardware von anderen Treibern.

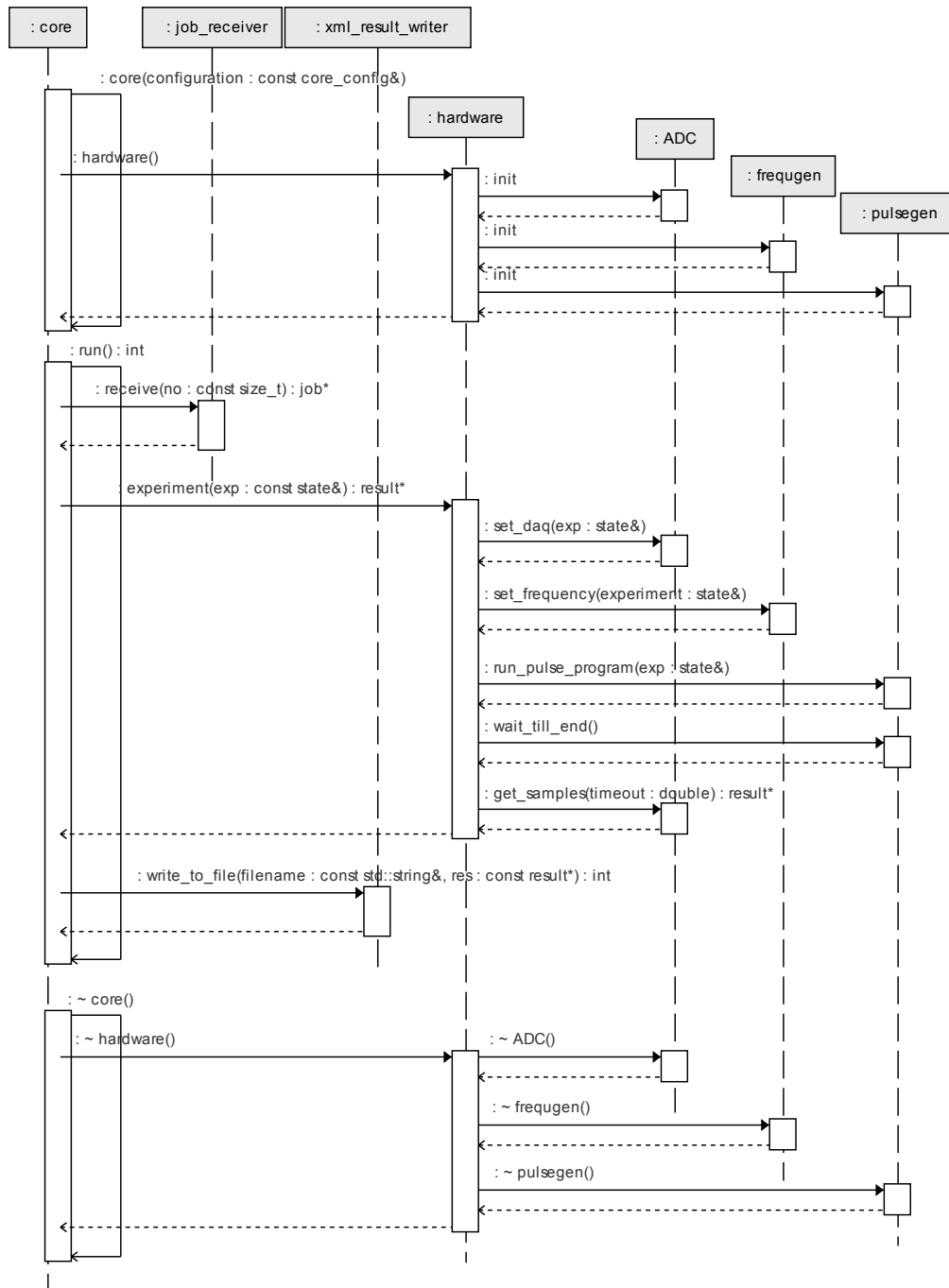


Abbildung 2.5: Sequenz-Diagramm des Backend (siehe Abschnitt 2.3.2: In der Methode `core::run` werden die Experimente eingelesen, ausgeführt und die Resultate geschrieben. Die Methode `hardware::experiment` führt die Experimente mit Hilfe der „Chain of Responsibility“ aus und gibt ein Resultat (meistens ADC-Daten) oder einen Fehlertext zurück.

Die Funktion `hardware::experiment` führt dabei ein Experiment durch. Dabei ist es das zentrale Ziel, die Pulskarte so zu programmieren, dass sie wie ein Dirigent das Experiment ausführt. Entsprechend konfigurierte Geräte warten auf ihren Einsatz-Pulse oder werden durch Puls-Kommandos dirigiert.

Dazu wird der Objekt-Baum des Experimentes in geeigneter Reihenfolge den DAMARIS Geräte-Treibern gegeben. Jeder Treiber kann dann die passenden Teile des Baumes herausnehmen, durch geeignete Steuerungs-Pulsmuster ersetzen und das zugehörige Gerät konfigurieren. Übrig bleiben dürfen am Ende nur noch Puls-Kommandos, die die Pulskarte ausführen kann. Dies entspricht dem Entwurfsmuster „Chain of Responsibility“ aus [GHJV99]. Die Treiber in ihr geben die Fähigkeiten des Spektrometers wieder. Den Treibern ist ihr Teil der Verkabelung bekannt, deshalb wissen sie, welche Pulse sie in den Experiment-Ablauf einfügen müssen um eine Aktion zu erreichen. Ebenso können sie überprüfen, ob die Anforderungen an sie erfüllt werden können. Komplexe Geräteansteuerungen wie für die experimentellen Arbeiten dieser Dissertation (Abbildung B.1) können so modular programmiert werden. Sollte am Ende der Kette nun ein Zustand überbleiben, der nicht von dem Puls-Generator ausgeführt werden kann, übersteigt das Experiment die Fähigkeiten der Maschine. Es wird nicht ausgeführt und liefert eine Fehlermeldung als Resultat. Im Diagramm 2.5 besteht die „Chain of Responsibility“ aus `set_daq` für die Datenaufnahme, `set_frequency` für Frequenz und Phasen-Steuerung. Weitere Geräte könnten eingefügt werden, z.B. für Pulsed Field Gradient NMR (PFG). Am Ende erwartet `run_pulse_program` einen Zustands-Objekt-Baum, der nur noch aus Pulsen besteht, alles andere führt zu einem Fehler-Resultat.

Alternativ können aber die entsprechenden Pulssequenzen zur Steuerung der Geräte bereits vom Frontend eingearbeitet werden. Bei genauer Kenntnis der Hardware kann dieses Vorgehen die angeschlossenen Geräte über den üblichen Rahmen hinaus ausreizen. Eine Beschreibung der Standard-Treiber und Puls-Kommandos findet sich im Abschnitt 2.4.

Die Programmiersprache C++ bietet durch ihre Verwandtschaft mit der Compiler-Sprache C die nötige Nähe zu Hardware-Treibern und gleichzeitig durch Objekt-Orientierung das gewünschte Maß an Abstraktion und Modularisierung [Str97, KR98]. Die Vorteile von C/C++ bezüglich Portabilität sind näher in [Hoo06] erläutert. Gewählt wurde unter Windows die kostenfreie Entwickler-Umgebung Cygwin, die eine POSIX kompatible Schnittstelle zum Betriebssystem Windows bietet und die auf der GNU Compiler Collection `gcc` sowie dem Werkzeug `make` beruht [cyg08]. Die Programm-Bibliotheken (Dynamic Link Libraries, „DLL“), die unter Windows typischerweise die Programmierer-Schnittstelle für Geräte-Treiber bilden, lassen sich unter Cygwin mit geeigneten Aufrufen der Funktionen des Betriebssystems (z.B. `GetProcAddress` liefert Zeiger auf Funktionen, die in DLLs gespeichert sind) nutzen. Die Namen und Parameter-Listen der Aufrufe sind wiederum in den Referenz-Handbüchern der Geräte dokumentiert. Das für UNIX typische Entwickler-Werkzeug `make` und die GNU Compiler Collection

sind unter Linux immer vorhanden. Die Hardware wird auf Linux-Systemen im Allgemeinen über Kernel Module eingebunden. Über „special files“, die diesen Modulen zugeordnet sind, wird die Hardware mit gewöhnlichen Datei-Operationen oder den `ioctl`-Steueroperationen gesteuert. Auch Mac OS X ist POSIX kompatibel, jedoch gibt es bisher keine geeigneten Treiber für die gewählte Hardware.

2.3.3 Python Frontend

Durch die guten Erfahrungen mit den Skripten der „Hinze-Software“ wurde auch für DAMARIS eine Skript-basierte Steuerung erstellt. In den Vorläufern wurden selbst entwickelte Grammatiken verwendet, um eine Pulsfolge von Menschen leichter editierbar zu machen [Nol99, Hin94]. Bei der „Hinze-Software“ kam ein „Messprogramm“-Skript hinzu, welches die Experiment-Abfolge und Parameter-Wahl durch eine weitere eigene Sprache festlegte. In Markus Noltes Ansatz wurde diese Aufgabe durch LabVIEW Programme übernommen.

Für die Neuentwicklung wurde aus folgenden Gründen von einer eigenen Sprache abgesehen:

- Es gibt genug leicht zu erlernende Skript-Sprachen.
- Der Entwicklungs- und Wartungsaufwand des Parsers wird so vermieden.
- Eine vorhandene Sprache ist bereits dokumentiert, es gibt geeignete Unterlagen zur Einarbeitung.
- Das Lernen einer Programmier-Sprache lohnt sich mehr, wenn sie auch für andere Zwecke verwandt werden kann.
- Für unabsehbare Neuentwicklungen ist es besser auf ein umfangreiches Angebot von Erweiterungen zurückzugreifen.

Die Wahl fiel auf die Programmiersprache „Python“, die in Linux, Mac OS X und Windows gleichermaßen nutzbar ist [Pyt08b]. Ausschlaggebend waren die Einfachheit der Grammatik für einfache Programme, die leistungsfähige numerische Datenverarbeitung durch die Erweiterung „numpy“ [num08], der große Umfang von algorithmisch anspruchsvollen, wissenschaftlich relevanten Methoden in der Erweiterung „scipy“ [sci08] und die Möglichkeit auch Objektorientierung zu nutzen.

Gerade der letzte Grund ermöglicht, Python sowohl als Skript-Sprache für eine NMR-Ablaufsteuerung zu nutzen, als auch das Frontend komplett in Python zu schreiben. Im Gegensatz zum Laufzeit-kritischen Backend bietet es sich an für das Frontend die Entwicklungsvorteile einer interpretierten Sprache zu nutzen [Lan04, HO⁺07].

Eine erste Version des Python-Frontends (Code-Name „Blue Damaris“) wurde von Christopher Schmitt (FH Frankfurt) im Rahmen eines Informatik-Praxis-Semesters im Sommer 2005 programmiert. Er wählte das Widget-Set³ „Gimp Toolkit“ (GTK), den GUI-Builder⁴ „glade“ und Python-Erweiterung „matplotlib“ zur effizienten grafischen Darstellung von Messdaten aus [GTK, Gla, Mat]. Eine ausführliche Einführung in die Programmierung von Experimenten mit dem Python-DAMARIS Frontend findet sich in [Ros06].

Durch das in Abschnitt 2.3.1 dargestellte Design der Frontend-Backend Schnittstelle lag es nahe, zwei Programm-Skripte zu verwenden: ein Skript, welches Experimente an das Backend sendet und ein anderes Skript, welches Messdaten empfängt und verarbeitet. Die Ausführung beider Skripte lässt sich über einen Start-Knopf beginnen und mit einem Stopp-Knopf abbrechen.

Durch das folgende Code-Beispiel wird eine Figure-8-Echo Pulssequenz erstellt, wie sie für die Messungen aus Abbildung 4.1 genutzt wird, und an das aufrufende Messprogramm übergeben:

```
# power amplifier specific settings
GATE=1<<0 # define amplifier's gate ttl line
PULSE=1<<1|GATE # the pulse ttl line
gate_time=4e-6 # latency of gate switch

def Fig8Echo(wait_time, tau, alpha, det_phase=0.0, offset_time=10e-6):
    e=Experiment() # empty pulse sequence
    e.set_description("tau", tau)
    # subsequently add actions
    e.set_phase(0.0) # x pulse (0 degree)
    e.wait(wait_time-gate_time)
    e.ttl_pulse(gate_time, value=GATE) # open gate before pulse
    e.ttl_pulse(alpha, value=PULSE) # first pulse while gate is still open
    e.wait(tau-gate_time) # wait echo time
    e.ttl_pulse(gate_time, value=GATE)
    e.ttl_pulse(alpha, value=PULSE) # second pulse
    e.set_phase(det_phase) # set detection phase
    e.wait(tau-0.5e-6-offset_time) # start recording before echo occurs
    e.record(4096, 10e6)
    return e # return the created sequence
```

Physikalisch relevante Größen werden als Beschreibung durch `set_description` an dieses Einzel-Experiment angehängt, diese können dann vom Result-Skript benutzt werden, um die Messung auszuwerten und das Messergebnis passend aufzutragen. Die Einzelexperimente werden im Experiment-Skript als **Experiment**-Objekte durch Anhängen von Zustandsdefinitionen erzeugt. Es ist generell möglich, diesen Vorgang wie in ODIN durch Klassen und Methoden zu organisieren. Jedoch werden zum einfacheren Verständnis durch den Anwender prozedurale Definitionen bevorzugt.

Das Messprogramm ruft diese Funktion innerhalb einer Schleife zur Parameter-Variation und einer weiteren Schleife zur Akkumulation auf:

```
def experiment():
    t1=3 # s
```

³Programmier-Bibliothek zur Benutzung von Grafik, Fenstern, Menus, Knöpfen, etc.

⁴Programm zum Erstellen von grafischen Benutzer-Oberflächen

```

for tau in log_range(1e-5, 1e-2, 30):
    for i in xrange(100):
        yield Fig8Echo(wait_time=3*t1, tau=tau, pi2=1e-6)
synchronize()

```

Die Schnittstelle zum Backend wird durch „Generatoren“ (=Koroutinen) **experiment** und **results** syntaktisch geschickt in die Skripte eingebunden [vE06]. Dabei wird im Experiment-Skript mit der Anweisung **yield** ein neues Einzel-Experiment zur Ausführung bereitgestellt. Die Schleifen-Reihenfolge ist nicht vorge-schrieben, die Variation der Parameter kann durch beliebige Vorschriften erfolgen. Hier erweist sich eine volle Programmiersprache als vorteilhaft, sie setzt dem Nutzer keine Grenzen.

Die Resultate erscheinen als Ergebnis des „Generators“ **results** im entspre-chenden Result-Skript:

```

def result():
    data["echo_height"]=MeasurementResult("echo_heights") # container for results
    for r in results:
        data["single_scan"]=r # single scans to display
        tau=r.get_description["tau"]
        data["echo_height"][tau]+=r.get_mean(10e-6, 12e-6) # create average

```

Durch geeignete Unterprogramm- und Variablen-Bezeichnungen ist das Schrei-ben nachvollziehbarer Experiment-Skripte möglich. Es ist für dieses Result-Skript unwichtig, in welcher Reihenfolge das Experiment-Skript die Einzelexperimente durchführt, da es sich an den Beschreibungen orientieren kann.

Das Experiment-Skript ist bei entsprechender Programmierung in der Lage, auf die Messdaten zu reagieren, z.B. ob es länger akkumulieren soll oder den Messbereich eines Parameters erweitern soll. So kann die Messdatenqualität au-tomatisiert sichergestellt werden. Eine Folge ist, dass nicht mehr automatisiert die Länge der Messprogramme im Voraus berechnet werden kann.

Die beiden Skripte laufen unabhängig voneinander in einzelnen Threads (er-möglichen „gleichzeitige“ Ausführung) und haben ihren eigenen Namensraum. Die Kommunikation mit dem Backend ist somit normalerweise asynchron. Soll die Ab-arbeitung synchron zur Ergebniserfassung erfolgen, kann das Experiment-Skript mit der Funktion **synchronize()** auf das Result-Skript warten. Insbesondere zur Vermeidung großer Daten-Mengen im spool Verzeichnis kann diese Anweisung z.B. an das Ende einer Akkumulations-Schleife geschrieben werden.

Als zentraler Speicherplatz für Messdaten fungiert das Dictionary (=assoziati-ves Array) **data**, welches von beiden Skripten genutzt wird. Daten, die in NMR-typischen Objekten (z.B. **Accumulation**, **ADC_Result** oder **MeasurementResult**) gespeichert sind, können auf dem Monitor angezeigt werden. Die Schlüsselwör-ter des Dictionaries werden in einem Menu aufgelistet und können vom Nutzer zur Beobachtung der Daten oder nach Ende des Experimentes zum Abspeichern ausgewählt werden.

Die Experiment-Skript- wie die Result-Skript-Ausführung können an- und abgeschaltet werden. Zu Entwicklungs-Zwecken kann auch das Starten eines Ba-ckend, welches normalerweise vom Frontend zu Beginn eines Experimentes im

Hintergrund gestartet, unterdrückt werden.

Der häufigste Anwendungsfall ist die Nachbearbeitung des Result-Skripts: Dazu wird die Option „delete result data after processing“ ausgeschaltet und das Experiment am Spektrometer durchgeführt. Nach Beendigung des Experiments beinhaltet das spool-Verzeichnis alle Einzelschuss-Ergebnisse. Dieses Verzeichnis wird auf einen Büro-Arbeitsplatz-Rechner kopiert. Mit dem dort installierten Frontend kann das Result-Skript durch wiederholtes Ausführen und Editieren optimiert werden. Solche Anwendungs-Szenarios helfen, mit der möglichen Komplexität der Skripte umzugehen und Spektrometer-Zeit zu sparen. Auf diesem Wege können Result-Skripte mit vollständigen Auswertungen erstellt werden, z.B. durch Levenberg-Marquart Fits mit `scipy.optimize.leastsq`. Jedoch steht die Gewinnung der Messdaten im Vordergrund – die Auswertung wird normalerweise durch spezialisierte interaktive Programme wie z.B. Matlab, Origin oder QtiPlot erfolgen.

Das Python-Frontend wurde in den vergangenen Jahren vom Verfasser gemeinsam mit Markus Rosenstihl und Christian Tacke begleitend zu eigenen Messungen erweitert und ausgereift (Code-Name „python-damaris“) [GRS⁺07]. Unter anderem wurden Funktionen zur einfachen Verwendung der Fourier-Transformation implementiert und die NMR-Daten-Typen überarbeitet. Hinzu kam die Verwendung der Bibliothek „pytables“, welche die effiziente Speicherung großer Datenmengen in dem portablen Binär-Format „Hierarchical Data Format“ (HDF Version 5) erlaubt [pyt08a, hdf08]. In einer HDF Datei werden die Experiment und Result-Skripte, das verwendete Backend, Anzahl der geschriebenen „job“ und „result“ Dateien, die Textausgaben der Skripte und periodisch das Dictionary `data` gespeichert. Die HDF-Dateien sind damit eine umfangreiche Dokumentation des durchgeführten Experimentes und machen die effiziente Nachbearbeitung der bereits reduzierten Messdaten möglich. Die periodische Speicherung schützt darüber hinaus vor Datenverlust bei einem Programm-Absturz oder Strom-Ausfall.

Durch die Möglichkeit sehr individuell mit den ADC-Daten umzugehen, konnte mit digitaler Signalverarbeitung die Qualität der Daten gesteigert werden und die Eigenschaften des Analog-Signalweges genauer untersucht werden. Dies führte zu der detaillierten Auseinandersetzung mit der Hardware, die in Kapitel 2.4 dargestellt ist.

2.3.4 Dokumentation

Die vollständige Beschreibung von DAMARIS ist etwa so komplex wie die Programmierung selbst. Zum einen gibt unterschiedliche Detailstufen, zum anderen den Übergang vom Blickwinkel der technischen Funktion bis zur Beschreibung der NMR-Wirkungsweise.

Es ist deshalb nicht angebracht, eine einzige Dokumentation zu erstellen und jeden Nutzer dazu zu bringen, diese auch zu lesen. Die Dokumentation sollte sich zusammensetzen aus den vielen Beiträgen, die in Tabelle 2.1 zusammengestellt

sind. Es sind nicht die Programmierer, die wissen, wie ein Programm am besten zu bedienen oder erklären ist, sondern die Nutzer, die den Programmierer auf neue Ideen bringen oder auf Probleme aufmerksam machen [Ray01].

2.3.5 Software-Verwaltung

Die Verwaltung der Software umfasst die Zusammenführung der Änderungen verschiedener Entwickler, die Speicherung des Quelltextes und Bereitstellung der Software als Quelltext oder Programmpaket. Zentrales Werkzeug für die Entwicklung ist das Versions- und Archivierungs-System für Quelltexte, genannt „Repository“. Es ermöglicht das Zusammenführen von verschiedenen Änderungen in der gleichen Datei, das Abrufen vergangener Projektstände und die Speicherung der Autoren der Änderungen. Einen einfachen Lese-Zugriff bietet ein Web-Frontend (wieder ein Beispiel für Backend-Frontend Techniken), das übersichtlich Auskunft über Projekt-Fortschritte gibt.

Ein „Repository“ koordiniert jedoch nicht das reibungslose Arbeiten mehrerer Entwickler. Dazu ist es immer noch nötig, dass diese sich durch Arbeitstreffen oder Mailinglisten austauschen. DAMARIS ist bereits durch die Vorüberlegungen zum Komponenten-Diagramm 2.2 so modularisiert, dass Erweiterungen gut in die Architektur eingliederbar sind. Es bedarf unter Umständen eines Projekt-Koordinators (z.B. ein Doktorand mit mehr Software-Erfahrung), der den Entwicklern weiterer Komponenten (z.B. Bachelor- oder Master-Studenten) den geeigneten Platz und das geeignete Interface aufzeigt. Im Abschnitt 2.1 sind die Vorteile einer einheitlichen Version deutlich geworden. Verläuft das Zusammentragen der Weiterentwicklungen koordiniert, so entsteht ein immer umfangreicheres Projekt. Durch die gemeinsame Nutzung des gleichen Quelltextes werden Fehler schneller entdeckt und behoben [Ray01].

Ein genauso wichtiger Arbeitsbereich ist die Verteilung der Software auf die einzelnen Spektrometer. Für den einzelnen Spektrometer-Verantwortlichen sollte die Aktualisierung der Software wenig Aufwand bedeuten:

- Dies macht eine klare Trennung der DAMARIS Software von den „eigenen“ Programmen/Daten nötig, so dass eine Aktualisierung diese nicht berührt.
- Die Möglichkeit, konfliktfrei verschiedene DAMARIS-Versionen auf einem Computer zu installieren macht den Schritt zu einer neuen Version gefahrlos und umkehrbar – die Weiterentwicklung der Software erfordert dies ohnehin.

Es gibt drei Wege zu einer DAMARIS Installation:

1. Ein Software-Paket erstellen: Pakete sind aus Anwendersicht ein sehr bequemer Weg zu einer neuen Version. Jedoch bedeutet die Erstellung einigen Aufwand für die Entwickler: Pakete sind Betriebssystem- und Versionsabhängig und installieren nur eine zentrale Version für alle Nutzer dieses Computers. Damit unterstützt dieser Weg nicht die Arbeit des Entwicklers.

| Zielgruppe | Form/Medium | Inhalt |
|--|--|---|
| Alle | Wiki, druckbares Format | Frontend-Tutorial, Beispielprogramme |
| Alle | Übersichtliche (Online-) Dokumentation direkt vom Frontend aufrufbar | Kommando-Referenz, Zugang zu anderer Dokumentation, Skript-Sammlung |
| Alle | Mailinglisten (und deren Archive) | Dokumentation, Diskussion von Funktionen, Programm und Fehlverhalten |
| Alle | Warnungen, Fehler-Meldungen, Log-Texte | Probleme bei der Experiment-Durchführung, mögliche Fehlverhalten (präzise und auch im Nachhinein nachlesbar) |
| Alle | Ankündigungen neuer Versionen | geänderte Funktionen, behobene Fehler, Neuerungen |
| Wissenschaftler | Vortrag, Veröffentlichung | NMR-Physik, Signalverarbeitung, Methodik, wissenschaftliche Ergebnisse |
| Wissenschaftler | Sammlung von Skripten | getestete NMR-Experimente, Phasen-Zyklen, Digitale Filter |
| Wissenschaftler, Instrument-Verantwortlicher | Abschlussarbeiten | Anleitung zu neuen Geräten und Verfahren, die getestet und angewandt wurden |
| Instrument-Verantwortlicher, Techniker | Schaltpläne, Geräte-Handbücher | Ansteuerung, Funktionsgrenzen, -details, Reparaturunterlagen oder Planung von Erweiterungen |
| DAMARIS-Entwickler | übersichtliche Code-Dokumentation durch doxygen, happydoc o.ä. | Quellcode-Kommentare, Funktions- oder Variablen-Namen, Schnittstellen-Definition, Algorithmen-Beschreibung, Annahmen über Eingaben, Beschränkungen der Funktion |
| DAMARIS-Entwickler | Änderungs-Kommentare im Repository | behobene Fehler, neue Funktionen |

Tabelle 2.1: Übersicht über die Dokumentationen von DAMARIS

2. Eine Quelltext-Distribution nutzen: Zu einem geeigneten Zeitpunkt (Fehler wurden behoben, oder getestete Neuerungen wurden eingearbeitet) erhält das Projekt eine neue Versionsnummer und die Quelltexte werden aus der Versionskontrolle kopiert, als Archiv gebündelt und veröffentlicht. Mit Hilfe einer Installationsanleitung lässt sich die Software ganz oder in Teilen aus dem Archiv auf einer der unterstützten Plattformen compilieren und in ein Verzeichnis der eigenen Wahl installieren. So lassen sich private Versionen unterhalten, die selbst gepflegt und verändert werden. Die Quelltext-Distribution ist oft der erste Arbeitsschritt für ein Paket.
3. Anstelle einer Quelltext-Distribution kann auch direkt aus dem „Repository“ eine Kopie des Quelltextes bezogen werden. Es kann ein beliebiger Projektstand gewählt werden und eigene Änderungen mit dem zentralen Quelltext-Archiv verglichen werden. Die zwischenzeitlich erfolgten Änderungen im „Repository“ können automatisiert in die bereits bearbeitete lokale Quelltext-Kopie eingearbeitet werden. Damit ist dies der Entwickler-Weg. Ist eine Erweiterung erfolgreich programmiert oder ein Fehler erfolgreich behoben, so kann diese in das „Repository“ eingebracht werden und ist Bestandteil von DAMARIS.

Die Erfahrungen der letzten Jahre zeigen einen reibungslosen Betrieb der stabilen Debian Linux-Distribution, was für „Produktions-Maschinen“ wie einem NMR-Spektrometer unerlässlich ist. Das Debian eigene Paket-System bietet einen guten Mechanismus zur Erstellung von Software-Paketen aus Quelltext-Paketen, was den Entwicklungsprozess unterstützt. Ein DAMARIS eigenes Debian-Paket-Archiv stellt zentral die aktuelle stabile Version von DAMARIS als Debian-Pakete zur Verfügung. Die Paket-Verwaltungen der Spektrometer beziehen die neuen Pakete aus diesem Archiv. So laufen 2008 die meisten Spektrometer-Steuerungen in der AG Fujara unter Debian Linux.

2.4 Hardware

In NMR Arbeitsgruppen in Mainz, Dortmund und Darmstadt wurden bereits seit 1990 gute Erfahrungen mit Spektrometer-Steuerungen aus einem PC, einer Erweiterungs-Karte als Transienten-Rekorder der Firma IMTEC und einer weiteren Karte als Puls-Generator der Firma S.M.I.S. gesammelt. Diese Karten benötigen ISA-Schnittstellen, die seit 2000 immer seltener in PCs vorhanden sind. Die Transienten-Rekorder wurden teilweise durch modernere PCI-Karten der Firma Datel ersetzt. An allen Spektrometern diente eine PTS-Dekade als Referenzfrequenz-Quelle, bei den meisten konnte die Phase der Referenzfrequenz gesteuert werden. Das hochfrequente NMR Signal wurde über Quadratur-Detektoren heruntergemischt von der Transienten-Karte aufgenommen.

Als Alternativen zum bisherigen Hardware-Konzept wurde erwogen, Digitale Signal-Prozessoren anstatt der bisherigen analogen Mischer-Technik zu verwenden und Mikroprozessoren oder FPGAs einzusetzen, um die Puls-Generatoren zu ersetzen. Jedoch erschienen der Aufwand zur Anschaffung der nötigen Werkzeuge für die Programmierung der digitalen Bausteine sowie Bearbeitung von SMD Platinen hoch. Die Überlegenheit der digitalen Systeme war nicht klar belegt. Die erforderliche Einarbeitung von Wissenschaftlern und Technikern überstieg die Arbeitskapazität der AG Fujara, die ihren Schwerpunkt auf NMR Physik legt. Zum Entstehungszeitpunkt der Dissertation gibt es andere Gruppen, die diesen Weg beschritten und ihre Erfolge veröffentlicht haben [Tak08, CES97].

Ab 2003 wurde in Darmstadt ein erstes neues Gerät, der „PulseBlasterPlus! DDS“ (Firma SpinCore), erworben. Dieses USB-Gerät bot eine Kombination von HF-Quelle auf Basis von direkter digitaler Synthese (DDS) und Puls-Generator. Ergänzt durch das USB Oszilloskop HandyScope 3 der Firma TiePie sollte ein NQR-Spektrometer zur Detektion der NQR Spektren für Frequenzen bis zu 5 MHz für das TNT-Landminen Detektionsprojekt entstehen [NPA⁺02, AFG⁺03]. Da diese Frequenzen niedrig genug sind, kann das Ausgangs-Signal des DDS direkt an einen HF-Leistungsverstärker gesendet werden, ebenso würde das USB Oszilloskop durch seine hohe Sampling-Frequenz bis zu 100 MHz die Resonanz-Antwort ohne Quadratur-Detektion aufnehmen können. Auf diese Möglichkeit wird in Abschnitt 2.4.5 genauer eingegangen.

Erste Versuche zeigten ein unzuverlässiges Verhalten und lange Konfigurations-Zeiten des „PulseBlasterPlus! DDS“. Es gab außerdem unverständene Probleme mit den USB-Treibern, welche nur für Windows verfügbar waren. Dieses Projekt wurde 2004 fallen gelassen und zu PCI Karten zurückgekehrt.

2.4.1 Anforderungen

Eine neu zu schaffende NMR Steuerung sollte möglichst viele vorhandene Komponenten nutzen, und passend für zeitgemäße Computer sein, so dass von der Weiterverwendung der ISA Karten Abstand genommen wurde und nur die Datel ADC-Karten übrig blieben, deren Produktion jedoch bereits Anfang 2004 auslief.

Ersatz musste also für ADC- und Pulskarten geschaffen werden. Die Kriterien für die neuen Komponenten waren:

- Funktionsumfang für ADC-Karten
 - Hohe Sampling-Rate (mindestens 20 MHz für SFG-Experimente)[Gei98]
 - Multi-Trigger Fähigkeiten für Experimente mit Schleifen in Pulsfolgen z.B. CPMG, MREV-8 oder Steady State Experimente
 - Speicher für ca. 1000 Wiederholungen bei 100 Samples/Kanal pro Aufnahme
 - Eine Bit-Tiefe von mindestens 12 Bit effektiv (ENOB)

- Niedriges Rauschen und hohe Linearität
- Funktionsumfang für Pulskarten:
 - mindestens 16 Ausgänge für genaue Phasen-Steuerung
 - Wiederholungen können von der Pulskarte ausgeführt werden
 - Zeit-Auflösung von mindestens 100 ns
 - Mehr als 10000 Befehle für Feld-Zyklen, Puls- und Gradienten-Formung
- Für alle Karten:
 - Zuverlässigkeit (weniger als ein Ausfall auf 100000 Tests \approx 1 Test pro Sekunde einen Tag lang)
 - Unempfindlichkeit gegenüber Störungen (Umgebung und Software)
 - funktionierende Status-Abfragen und aussagekräftige Fehler-Diagnosen
 - Kompatibilität mit der Entwicklerumgebung Cygwin unter Windows XP
 - Support-Zeitraum
 - Kosten

Die PulseBlaster 24 Bit PCI-Karte von SpinCore wurde auf Grund ihres Funktionsumfangs gewählt. Zwei Transienten-Karten von GaGe (CS14100 und CS1450) und eine Karte von Spectrum (MI4021) sowie zum Vergleich das vorhandene USB Oszilloskop TiePie HS3 und die bewährte Datel PCI-416 Karte wurden im Labor getestet. Typische Fehler waren Driften der Empfindlichkeit, elektronische Störungen (z.B. durch den Lüfter auf der Karte), Inkompatibilität mit anderen Treibern, ungenügende Fehler-Diagnose durch die mitgelieferte API und unerklärtes Versagen der Treiber bei rdesktop-Sitzungen. Bei diesen Tests schnitten die Karten von Spectrum am besten ab und wurden deshalb zum Standard für die neu ausgerüsteten Spektrometer.

2.4.2 Standard-Ausstattung

Die Verschaltung der Standard-Komponenten in einem DAMARIS Spektrometer ist in Bild 2.6 dargestellt. Dieser Aufbau unterscheidet sich nicht von einem typischen analogen NMR Spektrometer beschrieben in [FR81, Lev08]. Die meisten DAMARIS Spektrometer sind mit der Transienten-Karte „MI4021“ von Spectrum Systementwicklung Microelectronic GmbH, D-22927 Grosshansdorf und dem Pulsgenerator „PulseBlaster PB24-100-32k-SP2“ von SpinCore Technologies Inc., Gainesville, FL 32606 USA ausgestattet. Die Hochfrequenz wird mit einem „PTS-310“ Frequenz-Generator der Firma Programmed Test Sources Inc., Littleton, MA 01460 USA erzeugt.

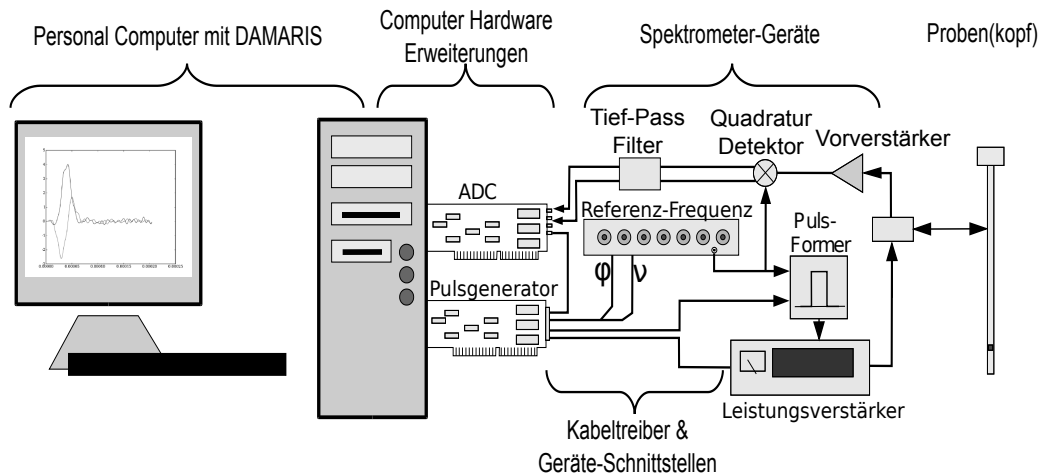


Abbildung 2.6: Die Komponenten eines typischen DAMARIS Spektrometers

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels werden der Pulsgenerator (2.4.3), die ADC-Karte (2.4.4) und die Ansteuerung der PTS-Dekade (2.4.6) detailliert beschrieben. Der Digital-Analog-Wandler für gepulste Feldgradienten und Field-Cycling-Spektrometer ist Gegenstand des letzten Abschnitts 2.4.7, er gehört allerdings nicht zur Standard-Ausstattung. Die Empfängereinheit besteht aus einer Kette von HF-Vorverstärkern, einem Quadratur-Detektor und einem Paar von niederfrequenten Verstärkern. Sie ist zwar in jedem Spektrometer vorhanden, der exakte Aufbau ist jedoch abhängig von der Larmor-Frequenz, der benötigten Bandbreite und Frequenz-Treue. Der in dieser Arbeit verwandte Empfänger wird in Abschnitt 3.6 vorgestellt.

Die Leistungsverstärker sind von den Firmen AMT, ENI, Tomco und Dressler hergestellt worden. Deren Eingang wird in der Standard-Konfiguration über zwei HF-Schalter in Reihe mit Hochfrequenzpulsen gespeist. Die Dämpfung eines Schalters alleine reicht nicht aus, um das HF-Signal sauber zu unterdrücken. Die Schalter werden gemeinsam von einem TTL-Ausgang (typischerweise Bit 1) des Puls-Generators gesteuert. Das „Gate“ unterdrückt zusätzlich jedes Rauschen des Ausgangs des Leistungsverstärkers, wenn keine HF-Pulse gesendet werden. Es wird durch einen separaten TTL-Ausgang (typischerweise Bit 0) angesteuert.

Mit der Standard-Ausstattung werden nur Rechteckpulse erzeugt. Für das Forschungsthema dieser Dissertation spielen geformte HF-Pulse sowie die Positionierung des Probenkopfes eine wesentliche Rolle. Die Formung der HF-Pulse wird in Abschnitt 3.5 und die Ansteuerung der Positionierung in Abschnitt 3.3 beschrieben.

2.4.3 Pulsgenerator

Der Pulsgenerator erzeugt festgelegte Puls-Muster auf einer Zeit-Skala von 0,1 μs bis zu Stunden, um das NMR Experiment mit Hilfe des HF-Generators, Leistungsverstärkers und weiteren Komponenten auszuführen. Eine „Pulsfolge“ wird oft als „Pulsprogramm“ bezeichnet, sie ist aber kein Programm im Sinne von Turing-Vollständigkeit, weil keine bedingten Verzweigungen vorgesehen sind. Manche Pulskarten können während des Programm-Ablaufes auf ein Synchronisations-Signal von außen warten, dieser Befehl verzögert jedoch nur den Programm-Ablauf.

Üblicherweise sind Pulskarten mit einem Mikroprozessor oder einem anderen Logikbaustein (z.B. beim PulseBlaster ein FPGA von Altera) ausgestattet. Sie arbeiten unabhängig vom Betriebssystem des PCs und in hoher Geschwindigkeit einen Maschinen-Code ab, der vorher vom Computer auf die Karte geladen wird. Die Umsetzung des Zustandsbaumes aus Abschnitt 2.2.3 in diesen Maschinencode ist einer der algorithmisch anspruchsvollsten Teile der DAMARIS Programmierung. Der Treiber muss die Eigenheiten dieses Maschinen-Codes berücksichtigen und in der Lage sein, Begrenzungen (z.B. in der Zustandslänge) zu umgehen oder den Mehraufwand für verschachtelte Schleifen zu verdecken. Da die Pulskarte mit dem HF-Leistungsverstärker erhebliche Leistungen schaltet, muss bei der Programmierung acht gegeben werden, dass durch den unerwarteten Abbruch eines Programms (durch das Betriebssystem, Backend oder Frontend) kein schädlicher Zustand dauerhaft eingenommen wird (z.B. dauerhaft Leistung in den Probenkopf senden).

Die Pulskarten „PulseBlaster“ von SpinCore sind ISA oder PCI PC Erweiterungskarten. Auch werden ISA-Karten durch einen entsprechenden „Universal Serial Bus“ (USB) Adapter als externe Geräte vermarktet. Sie besitzen Digital-Ausgänge und je nach Modell Analog-Hochfrequenz-Ausgänge basierend auf dem Prinzip der direkten digitalen Synthese (DDS). Diese HF-Ausgänge erwiesen sich als problematisch, da sie keine sauberen Sinus-Schwingungen liefern. Auch die obligatorischen Tiefpässe zur Glättung von DDS-Signalen verfehlten die gewünschte Wirkung, näheres dazu in Abschnitt 2.4.5. Die erzielten Ergebnisse in Testaufbauten waren im Vergleich zu einem Standard-Aufbau mit PTS-Dekade zu veräuscht, so dass die DDS-Technik nicht weiter verfolgt wurde.

Die PCI-Karte „PulseBlaster PB24-100-32k-SP2“ hat 24 TTL Ausgänge, einen Speicher für 32768 Befehle und arbeitet mit einer Taktfrequenz von 100 MHz [Spi05]. Die minimale Länge eines Zustandes ist 90 ns und kann um volle Takte (also 10 ns) verlängert werden. Gemessen an typischen T_1 und T_2 Zeiten von Kernspins ist diese Zeitauflösung ausreichend. Werden jedoch Geräte über serielle Protokolle von der Pulskarte gesteuert, so ist die Daten-Übertragung durch die Mindest-Zustandslänge auf 5,6 MBd (= 5,6 Bit/ μs) begrenzt – dies spielt beim seriell angesteuerten Digital-Analog-Konverter (siehe Abschnitt 2.4.7) eine Rolle. Der PulseBlaster kann Sprung-Anweisungen, Unterprogramme und Schleifen (je-

weils bis zur Tiefe 8) ausführen. Jedoch gibt es keinen wahlfreien (Schreib-)Zugriff auf den Speicher. Der Speicher muss immer wieder von vorne beschrieben werden. Der Zustand des verbleibenden unbeschriebenen Speichers ist nicht definiert, deshalb sind Unterprogramme (über JSR und RTS) oder Programm-Fragmente (mit BRANCH eingebunden), die für viele Einzelschüsse wiederverwendet werden könnten, nicht nutzbar.

SpinCore liefert einen Treiber und eine Programm-Bibliothek zum Karten-Zugriff für Windows XP mit. Die ebenfalls von SpinCore veröffentlichte Routine zum Zugriff auf die PCI Schnittstelle der PulseBlaster-Karte (basierend auf AM-CC PCI Matchmaker) ermöglichte eine rasche Entwicklung eines eigenen Linux-Kernel-Treibers [SBP07, CRKH05]. Die verfügbaren Quelltexte ermöglichten das systematische Austesten der Pulskarte. Mehrere Fehler im Verhalten des PulseBlaster wurden entdeckt, so z.B. die fehlerhafte Zeitlänge aller CONTINUE Befehle mit einer Dauer von $n \cdot 2,56 \mu\text{s} + 2,58 \mu\text{s}$ für $n > 0$ (z.B. $n = 2$ mit $7,7 \mu\text{s}$) oder das Versagen von Schleifenbefehlen zu Beginn eines Pulsprogramms. Diese Reklamationen wurden von der Firma SpinCore anschließend durch Austausch der EPROM-Bausteine behoben oder als Funktionseinschränkungen im Handbuch aufgeführt [Spi05].

2.4.4 ADC-Karte

Für die Datenaufnahme mit ADC-Karten gibt es drei unterschiedliche Modi:

Single-Trigger Ein Trigger-Puls löst die einmalige Aufnahme von einer vorher festgelegten Menge von Daten aus.

Multi-Tigger Eine solche Aufnahme kann wiederholt werden, die Daten werden an den vorausgegangenen gleich langen Datensatz angehängt.

Gated Sampling Aufgenommen werden Daten immer wenn die Trigger-Spannung einen gewissen Pegel übersteigt. Die Daten verschiedener (möglicherweise unterschiedlich langer) Intervalle werden aneinandergehängt.

Beim TiePie Handyscope steht nur der Single-Trigger-Modus zur Verfügung, ebenso unterstützten die „Hinze-Software“ und die LabVIEW-Software nur diesen Modus. Die Datel ADC Karten sind Multi-Trigger-fähig, die Spectrum MI4021 Karten wurden mit der Option „Gated Sampling“ erworben, so dass sie auch Multi-Triggering bieten. Durch das „Gated Sampling“ ist es möglich, in einem Experiment FIDs zu messen, Echos im Maximum zu erfassen und die Grundlinie separat an geeigneter Stelle länger aufzunehmen.

Die ADC-Karte nimmt beide Ausgangs-Signale des Quadratur-Detektors auf. Diese Signale haben eine Ausgangsbandbreite von ca. 2 MHz. Nach dem Nyquist-Theorem ist eine Sampling-Frequenz von 4 MHz zur vollständigen Datenaufnahme nötig [But00]. Durch zwischengeschaltete Butterworth Tiefpass-Filter kann

die Maximal-Frequenz noch einmal erniedrigt werden. Die viel höhere Sampling-Frequenz von 20 MHz ermöglicht ein mindestens fünffaches „Oversampling“ des NMR-Signals [Poh05]. Durch die Anwendung von digitalen Tiefpass-Filtern ist also eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses um mindestens $\sqrt{5} \approx 2,2$ durch ihre glättende Wirkung möglich. Das Python-Projekt `scipy` stellt die Funktion `iirdesign` im Modul `signal` zur Verfügung [sci08]. Mit ihr ist es möglich zu vorgegebenen Durchlass-, Abschneidefrequenzen, bzw. Abschwächungen und Filter-Typ die Koeffizienten rekursiver Filter zu berechnen. Diese werden anschließend mit der Funktion `lfilter` auf die ADC-Daten jeder Einzelaufnahme angewandt:

```
import scipy.signal
# are filter coefficients already available ?
if "filter_b" not in locals():
    # prepare the filter only once, time-consuming!
    samplerate=timesignal.get_sampling_rate()
    fpass=500e3 # adapt to expected nmr signal bandwidth
    fstop=1000e3
    filter_b,filter_a=scipy.signal.iirdesign(fpass/samplerate*2.0,
                                           fstop/samplerate*2.0,
                                           gpass=2,
                                           gstop=30,
                                           ftype="butter")
# apply filter on reverse data (trailing background data first)
filter_y0=scipy.signal.lfilter(filter_b, filter_a, timesignal.y[0][-1:0:-1])
filter_y1=scipy.signal.lfilter(filter_b, filter_a, timesignal.y[1][-1:0:-1])
timesignal.y[0][-1:0:-1]=filter_y0
timesignal.y[1][-1:0:-1]=filter_y1
```

Typischerweise wird das Aufnahmezeitintervall doppelt oder dreifach so lang gewählt wie das NMR Signal, da diese „Untergrund“-Daten zur Korrektur einer Offset-Spannung dienen. Die Anwendung des digitalen Filters erfolgt nun von hinten nach vorne auf der Datenmenge. Dadurch findet die Initialisierung der Zustände des rekursiven Filters durch die Daten der Grundlinie statt. Dies ist eine unkritische Datenmenge, da sie kein NMR-Signal enthält. Die digitale Filterung kann auch nachträglich mit den akkumulierten Daten durchgeführt werden (siehe Abschnitt A.3.1). Eine weitere Nutzung der Grundlinien-Daten wird in Abschnitt 3.6 vorgestellt.

Die Frequenz-Charakteristik eines ADC wird durch „Sample-and-Hold“-Bausteine beeinflusst, die die Eingangs-Spannung zu einem Zeitpunkt „einfrieren“ bis der eigentliche ADC diese digitalisiert hat. „Sample-and-Hold“ Bausteine sind entscheidend für die Zeit-Diskretisierung, indem sie einen idealen Dirac-Kamm mit $T=1/\text{Sampling-Frequenz}$ annähern. Die Zeit, die ein „Sample-and-Hold“ zum „Einfrieren“ des Signals braucht, ist jedoch endlich. Die Auswirkung im Frequenz-Raum ist durch das Faltungs-Theorem ersichtlich: Die Wirkung entspricht einer Faltung des Dirac-Kamms mit einem Zeit-Rechteck, das der Abtast-Zeit entspricht [TS02]. Bei MI4021 werden ADCs des Typs (LT1744) von Linear Technologies mit einer „Sample-and-Hold Acquisition Time“ von 7,5 ns eingesetzt. Dies führt zu einem sinc-Profil im Frequenz-Raum mit der ersten Nullstelle bei 133 MHz, bei 2 MHz ist es hingegen nahezu 1 ($\approx 1 - 4 \cdot 10^{-4}$).

Als Alternative zur Quadratur-Detektion ist für digitale Empfänger das „Undersampling“, die gezielte Detektion eines Alias des Zielfrequenz-Bandes, verbreitet. Es funktioniert prinzipiell bis zu der oben errechneten Beschränkung durch die Abtast-Zeit. An Stelle der sechs passiven Analogbaugruppen des Quadratur-Detektors, die eine Quelle für thermisches Rauschen sind, würde lediglich ein Bandpass stehen, der sicherstellt, dass der Zielfrequenzbereich als Alias detektiert wird. Die Karte MI4021 hat jedoch einen „Anti-Alias-Filter“ (=Tiefpass) mit Abschneide-Frequenz bei ca. 60 MHz, die die Anwendung des Undersamplings weiter einschränkt (Persönliche Mitteilung O. Rovini, Spectrum im Oktober 2005).

Sowohl die Datel wie die Spectrum ADC-Karten unterstützen einen sogenannten „FIFO“ Modus („First In–First Out“): Während der Aufnahme kann ein Teil der bereits gespeicherten Daten vom internen Speicher in den Hauptspeicher des Computers übernommen werden und so erneut mit ADC Daten beschrieben werden. Die Grenzen der Datenaufnahme sind dann von der Datenbus-Leistung und dem Hauptspeicher-Platz des Computers begrenzt. Das DAMARIS Backend wählt für die Spectrum ADC-Karte automatisch den „FIFO“ Modus, sobald der interne Speicherplatz von 2^{23} Samples (etwa 4 Millionen für jeden der zwei Kanäle) nicht mehr ausreicht.

2.4.5 Frequenz- und Phasen-Stabilität

Die bisher verwandten NMR-Spektrometer hatten drei Zeit-Basen: Die PTS-Dekade für die Referenz-Frequenz, die ADC-Karte mit der Sampling-Frequenz und die Pulskarte für die Puls-Abstände bzw. Längen. Da die Larmor-Frequenz mit dem Magnetfeld der supraleitenden Spulen gegeben und konstant ist, muss die Referenz-Frequenz mindestens in der Größenordnung der T_2 -Zeit stabil sein. Sonst ist es nicht möglich, innerhalb von Pulssequenzen kohärente Pulse zu generieren. Will man akkumulieren, so muss die Frequenz während der Dauer der Akkumulation konstant sein. Deshalb sind die PTS-Dekaden die frequenzstabilsten Geräte in einem NMR Spektrometer.

Wenn die Pulskarte und die ADC-Karte für den Gated-Sampling-Betrieb nicht die gleiche Zeitbasis nutzten, so funktionierte die Aufnahme einer definierten Menge von Samples je Intervall nicht zuverlässig. Da die Uhrfrequenzen der beiden Karten von einem Tag zum anderen im Promille-Bereich gegeneinander drifteten, entsteht z.B. bei Sample-Intervallen der Länge 200 μ s (z.B. für das Primäre/Stimulierte Echo Experiment in Abschnitt 5.2) ein Zeitunterschied von 200 ns = $4 \times \text{dwelltime}$, also 4 Samples bei einer Sampling-Frequenz von 20 MHz. Damit eine Puls-Länge der Pulskarte zuverlässig exakt die gewünschte Zahl von Samples ergibt, müssen die Pulskarte und die ADC-Karte die gleiche Zeit-Basis nutzen: Der PulseBlaster Referenz-Takt von 100 MHz dient zur Erzeugung der Sampling-Frequenz (max. 20 MHz) der MI 4021 Karte [Spe04].

Mit dem Digital-Oszilloskop Tektronix TDS3044B lässt sich der 100 MHz Takt

des PulseBlaster genauer untersuchen. Die Flanken der Rechteck-Pulse bleiben wegen der Eingangs-Bandbreite von 400 MHz steil und sind mit den 5 GSamples/s exakt detektierbar. Bild 2.7 a) bis c) zeigt das Signal an „Clock_Out“ des PulseBlaster direkt nach dem Trigger, mit 1 μ s und 10 μ s Verzögerung durch das Oszilloskop. Zu dieser Darstellung wurde das digital simulierte Nachleuchten auf ∞ gestellt, es werden also alle Signale auf einmal dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass der Takt zeitlich immer mehr zittert, d.h. zeitlich fluktuiert. Die Zeitbasis des Oszilloskops wurde durch das gleiche Experiment mit einem 100 MHz Sinus der PTS-Dekade überprüft. Es ergab sich zu allen Verzögerungszeiten ein auf 1 ns scharfes Bild.

Der Sampling-Takt von bis zu 20 MHz wird in der ADC-Karte MI4021 durch Phase-Locked-Loop (PLL) Frequenzteiler und Multiplizierer erzeugt [TS02, Spe04]. Die Pulszeiten der Pulskarte entstehen durch das Abzählen von Takt-Zyklen z.B. 100 Takte für 1 μ s Pulslänge. Das Zittern dieser abgeleiteten Signale nach 10 μ s Verzögerung durch das Oszilloskop beträgt ca 10 ns. Bei 50 μ s ist das Zittern 20 ns und es lässt sich keine weitere Vergrößerung bei längeren Verzögerungen feststellen. Die Frequenzteilung durch den PLL oder digital durch Abzählen mitteln das Zittern bis zu einem gewissen Maße heraus.

Für die Puls-Sequenz-Zeiten sind die Anforderungen erfüllt. Der PulseBlaster DDSIII jedoch leitet die HF-Ausgänge von diesem Takt ab [Ana99]. Das Zittern von 20 ns bedeutet für eine 10 MHz Frequenz – also bei einer Perioden-Dauer von 100 ns – ein Phasen-Zittern von 72°. Der Einsatz der DDSIII Karte für die NMR wurde verworfen, ein NQR Spektrometer für Frequenzen bis 1 MHz bleibt damit möglich.

Für die vorige Diskussion der Frequenz-Treue der ADC-Daten bedeutet dies eine weitere Verbreiterung der Zacken des Dirac-Kamms zur Zeit-Diskretisierung. Ohne eine genaue Analyse des Zitterns (d.h. unter Annahme der Gleichverteilung) wird also die gemittelte Wirkungsweise des Abtastintervalls 27,5 ns (Zittern und „Sample-and-Hold“-Abtast-Zeit) betragen. Dies führt lediglich zu einer Amplituden-Abschwächung von ca. 0,5% bei 2 MHz. Somit hat dieses Zittern auf den ADC mit Quadratur-Detektion nur einen geringen Einfluss. Allerdings ist die Frequenzinstabilität ein weiterer Hinderungsgrund für den Einsatz der „Undersampling“-Technik.

Der zitternde PulseBlaster-Oszillator kann durch die 10 MHz-Referenzquelle der PTS Dekade über einen Frequenz-Verzehnfacher (B141, siehe Schaltplan B.2) stabilisiert werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.7 d) dargestellt. Eine Kombination von Frequenz-stabilisiertem DDS und PTS-Dekade läge nahe, wurde jedoch nicht getestet.

Eine genauere Untersuchung der Phasen-Stabilität von FIDs in Einzelschüssen ergab ein weiteres Problem: Die ADC-Karte synthetisiert ihren Sampling-Takt unabhängig vom Start des PulseBlasters, da der Sampling-Takt durchgehend vom PLL aus den 100 MHz erzeugt wird. Betrachtet man den Start eines Einzelex-

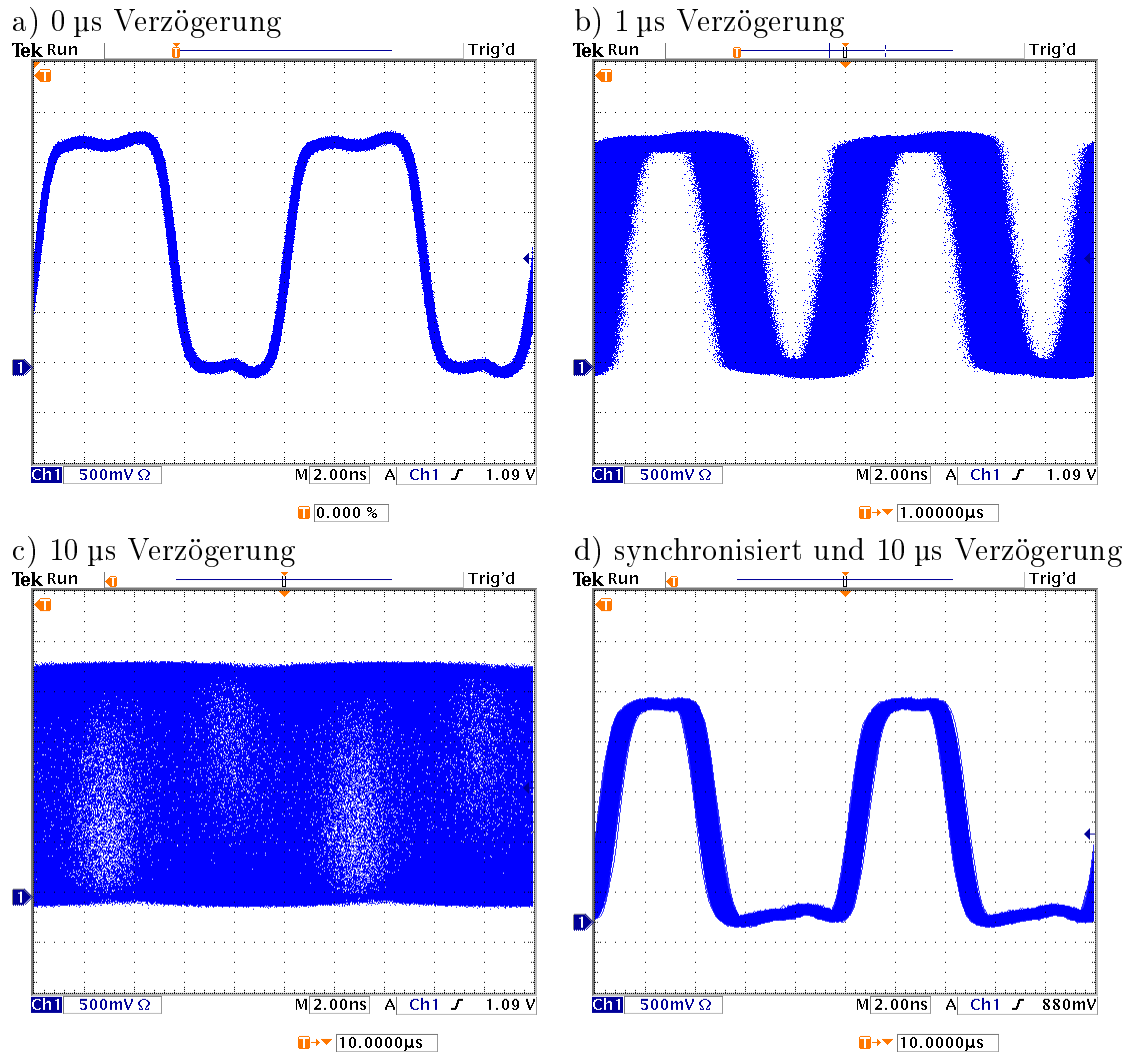


Abbildung 2.7: Zittern der 100 MHz Referenz-Frequenz des PulseBlaster, aufgenommen mit Tektronix TDS3044B, und ∞ -Nachleuchten, Zeitbasis: 2 ns pro Gitterstrich. Beim Einsatz des B141 Frequenz-Verzehnfachers zur Nutzung der stabilen Referenzfrequenz PTS-Dekade ist das Zittern wie in d) gezeigt < 1 ns.

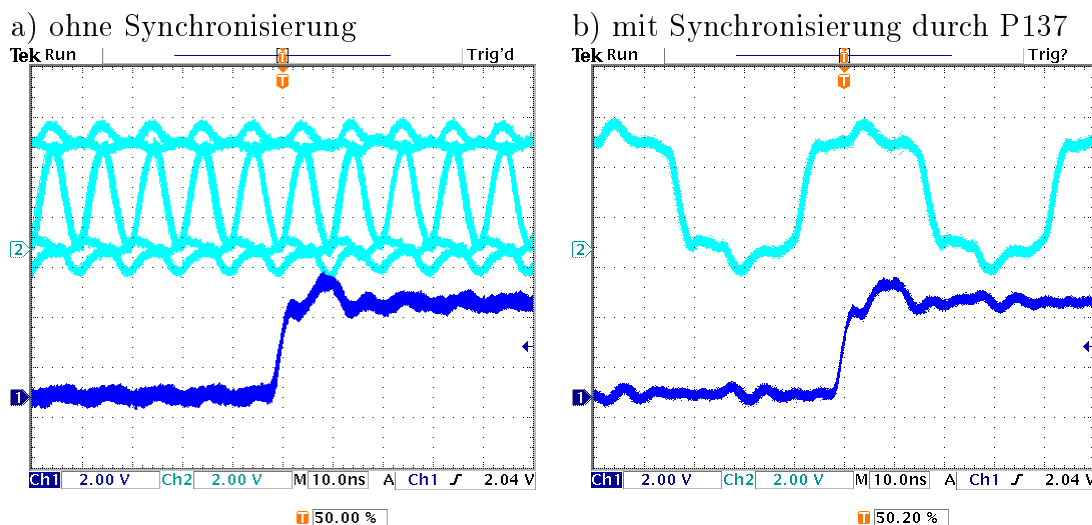


Abbildung 2.8: 20 MHz Sampling-Takt (oben, türkis) und Trigger (unten, blau) entnommen an der Karte Spectrum MI 4021 für viele Einzelschüsse mit der gleichen Pulssequenz, Zeitbasis: 10 ns pro Gitterstrich. Mit der Synchronisations-Karte P136 liegen die Samples aller Einzelschüsse exakt zum gleichen Zeitpunkt bezüglich der NMR-Pulse.

perimentes, so ist es Zufall, welchen Abstand der Dirac-Kamm des ADC zu den NMR-wirksamen HF-Pulsen hat, da die Pulssequenz und damit der Trigger-Puls zu einem beliebigen Zeitpunkt im 10 ns Raster ($= (100 \text{ MHz})^{-1}$) gestartet wird, die ADC-Karte jedoch im Raster der „dwelltime“ (d.h. 50 ns für 20 MHz) arbeitet. So wird trotz gleichem Pulsprogramm zufällig zwischen fünf verschiedenen Abständen der NMR-Pulse und den Samples bei einer 20 MHz Abtastrate hin- und hergesprungen (Abbildung 2.8 a)). Diese Effekte spielen in der „Time-Domain-NMR“ jedoch keine Rolle, da nur die relative Abschwächung von Echo-Höhen oder FIDs bei etwa gleichbleibender Form gemessen wird. Berechnet man wiederum die spektralen Abweichungen durch eine Mittelung um 50 ns am Rande der Quadratur-Detektor-Bandbreite, so sind dies nun 1,6% der Amplitude.

Der Aufbau des „Fourier-Transformations-NMR“ Spektrometers zur Untersuchung von Reorientierungsdynamik deuterierter Moleküle mittels Pake-Spektren von etwa $\pm 100 \text{ kHz}$ Breite erfordert die sorgfältigere Betrachtung der Zeit-Basen [LRGR07]: Dieser Effekt wird bei „sparsamem“ Gebrauch der ADC-Karte durch eine gerade ausreichende Sampling-Rate und entsprechend wenig Samples in der Aufnahme-Zeit deutlich. Für eine 400 kHz Samplingrate ergibt sich eine Abschwächung von 10% bei 100 kHz.

Um zeitgleiches Sampling für jeden Einzelschuss zu erzielen wurde die Synchronisations-Logik P136 zum Aufstecken auf die MI4021 ADC-Karte entwickelt (siehe Schaltplan B.3). Ihre Funktionsweise ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Sie wird von einem Bit der Pulskarte aktiviert und sendet eine positive Flanke des Sampling-Taktes als einmaligen 200 ns Puls an den „HW_Trigger“ Eingang der

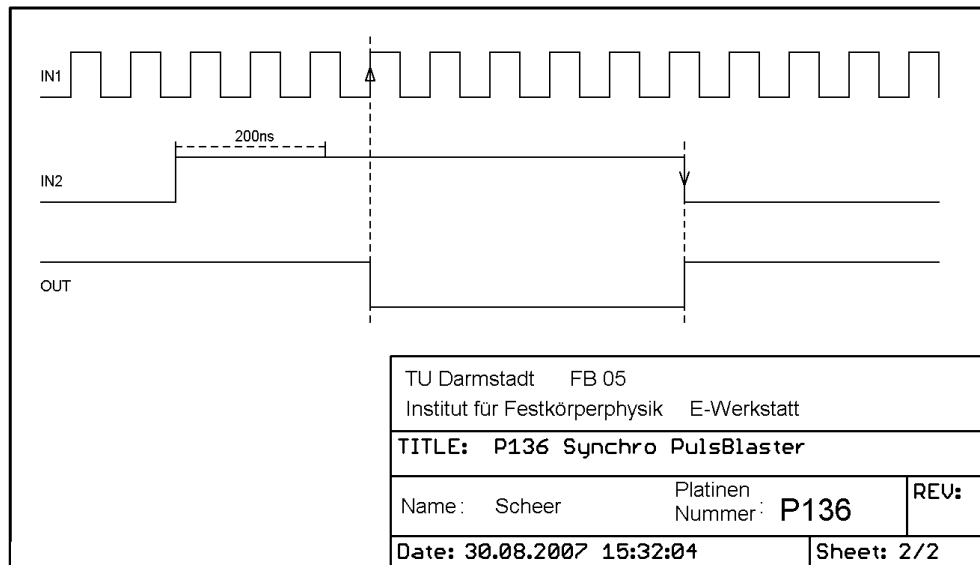


Abbildung 2.9: Zeitdiagramm der Synchronisationsplatine P136 (Schaltplan B.3), IN1 ist der Sampling-Takt der ADC-Karte, IN2 das Synchronisations-Bereitschafts-Signal der Pulskarte, OUT sendet die synchronisierende fallende Flanke an die Pulskarte.

Pulskarte. Erst mit der steigenden Flanke dieses Pulses startet die eigentliche Puls-Sequenz. Dies geschieht automatisch durch den DAMARIS PulseBlaster Treiber zu Beginn jeder Puls-Sequenz, so dass die Pulse einer Puls-Sequenz immer gleich zum Sampling-Takt positioniert sind. Das Akkumulieren ohne Ausmittlungs-Effekte ist damit erreicht.

2.4.6 Frequenz-Generator

Für ein NMR-Experiment ist ein frequenzstabiler HF-Generator unbedingt notwendig. Die Phase des HF-Generators wird üblicherweise während des Experimentes nur so verändert, dass während eines Experimentes eine feste Phasen-Beziehung zu der (gedachten) Referenz-Schwingung garantiert ist. Man kann also immer zur ursprünglichen Phase zurückkehren. Dies entspricht der Festlegung der Achsen des rotierenden Koordinatensystems [Lev97].

Die Frequenz-Generatoren der Firma Programmed Test Source (PTS) besitzen einen solchen Phasen-Steuerungsmechanismus (solange während des Experimentes die Frequenz nicht verändert wird). Die Phasen-Steuerung der PTS-310 erfolgt über einen binären Eingang mit Wertigkeiten von $k \cdot 22.5^\circ + l \cdot 2.25^\circ + m \cdot 0.225^\circ$ mit $k \in [0; 15]$ und $l, m \in [0; 10]$ kodiert in 3 mal 4 Bit. Die Frequenz ist ebenso programmierbar über eine 50-polige Schnittstelle, die 10 BCD Ziffern anspricht. Mit der Option auf weitere anzuschließende Geräte ist es notwendig, die insgesamt 52 binären Eingänge effizient mit einem Teil der 24 zur Verfügung

| Adresse | Daten | |
|---------|---|---------------------|
| | 1. Halbbyte | 2. Halbbyte |
| 0 | Daten-Bit 0: Remote Enable (2-7: Attenuation) | |
| 1 | 22,5° Werte 0–15 | unbenutzt |
| 2 | 2,25° BCD | 0,225° BCD |
| 3 | (0,1 Hz BCD) | 1 Hz Hz BCD |
| 4 | 10 Hz BCD | 100 Hz BCD |
| 5 | 1 kHz BCD | 10 kHz BCD |
| 6 | 100 kHz BCD | 1 MHz BCD |
| 7 | 10 MHz BCD | 100 MHz Bit 8 und 9 |

Tabelle 2.2: Register-Belegung der PTS-Dekaden Steuerung (BCD=binary coded decimal), Voraussetzung ist eine „Type 2“ Phasen-Steuerung, die 0,1 Hz Steuerungseinheit gehört nicht zur Standard-Konfiguration der PTS-310. Bei Verwendung der Pulsformungs-Einheit aus Abschnitt 3.5 steuern die Daten-Bits 2–7 von Adresse 0 einen Abschwächer.

stehenden Bits des PulseBlaster zu verschalten. Die PTS Dekade puffert die Eingangsleitungen durch sieben 8-Bit-D-Zwischenspeicher mit Freigabe (74HCT533), die ihren Zustand gesteuert über sogenannte „Latches“ speichern können. Aus diesen Puffern und einem 3-zu-8 Demultiplexer (74HCT138) wurde mit der Baugruppe B119A ein Bus-System zur Adressierung dieser sieben Register aufgebaut (siehe Schaltplan B.4). Zusätzlich zu den Daten-Leitungen (PulseBlaster Bit 4–11) werden 3 Adressleitungen (PulseBlaster Bit 12–14) und eine Steuerleitung (PulseBlaster Bit 15) benötigt. Die Register-Belegung ist in Tabelle 2.2 verzeichnet. Die Speicherung eines Wertes in ein Register benötigt zwei Taktzyklen von 90 ns: Erst werden Daten und Adressleitungen in einen gültigen Zustand gebracht, anschließend werden durch die fallende Flanke der Steuerleitung die Daten im gewählten Register gespeichert.

Wird in einem Zustand der NMR Experiment-Definition aus Abschnitt 2.2.3 eine Phase spezifiziert, tauscht der DAMARIS-Treiber `PTS_latched` diesen Zustand durch eine Folge von Zuständen aus: zweimal zwei Zustände von 90 ns für die Übermittlung der Phasen-Informationen und einen fünften Zustand, der die Restlänge des ursprünglichen Zustandes ausfüllt. Die Informations-Übermittlung dauert also 360 ns, der HF-Ausgang benötigt ca. 2 μ s zur Umstellung auf die neue Phase. Analog zur Phase benötigt die Übermittlung einer neuen Frequenz zehn Zustände, somit 0,9 μ s. Es ist mit der PTS Dekade jedoch nicht möglich, zu einer vormals gewählten Frequenz mit kohärenter Phase zurückzukehren.

Durch Einsatz des Bus-Systems musste für die Frequenz-Schnittstelle ein geeigneter Kabel-Treiber entwickelt werden, der die Pulsflanken und Pegelhöhen zur Datenübertragung in der erforderlichen Geschwindigkeit trotz nur einer ein-

zigen gemeinsamen Singal-Masse erzeugt (siehe Schaltplan B.5). Die Frequenz-Steuerung erweist sich als sehr nützlich für die Positionierungs-Experimente in Abschnitt 3.3.

Die Adresse 0 wählt ein Speicherregister an, welches sich außerhalb der PTS-Dekade befindet. Daten-Bit 0 schaltet die Frequenz-Steuerung vom manuellen Betrieb in den „Remote“ Betrieb, der hier vorgestellt wurde. Die anderen Daten-Bits dienen der Pulsformungs-Elektronik und sind in Abschnitt 3.5 beschrieben.

2.4.7 Digital-Analog-Wandler

Zur Ansteuerung von geformten Gradienten-Pulsen und B_0 -Feld-Rampen im elektronischen Fieldcycling werden Digital-Analog-Wandler (DAC=Digital-Analog-Converter) eingesetzt, die im Laufe eines Einzelschusses analoge Signalformen ausgeben.

In der Arbeitsgruppe werden bipolare 20 Bit DACs des Typs Analog Devices AD 1862 eingesetzt. Deren Ansteuerung nutzt eine Datenleitung zur seriellen Datenübertragung des Wertes im 2er Komplement, eine Takt-Leitung und ein Datenübernahme-Signal. Die Übertragung eines Wertes benötigt $41 \times 90 \text{ ns} = 3,69 \mu\text{s}$ und entsprechend 41 Befehle auf der Pulskarte. Die DAC Unterstützung wurde von Markus Rosenstihl für das gepulste Feldgradienten Spektrometer in DAMARIS implementiert [Ros06]. Ein baugleicher DAC wird auch beim elektronischen Field-Cycling, aufgebaut von Dirk Plendl, genutzt [Ple08].

Der Autor fügte ein Lauflängenkodierungs-Verfahren hinzu, das Schleifen-Befehle der Pulskarte nutzt, um mehrfach aufeinanderfolgende gleiche Bit-Werte der DAC Daten effizienter zu übermitteln. Das Kompressionsverfahren führt zu einer mittleren Speicherersparnis von 45% und somit zu mehr Stützstellen.

Kapitel 3

Versuchsaufbau

Die Absicht die Diffusions- und Relaxationseffekte bei periodischen Anregungen von Flüssigkeiten zu untersuchen und den Einfluss von Diffusions-Barrieren sowohl experimentell wie auch quantifizierend durch Modelle zu beschreiben, stellte folgende Anforderungen an den experimentellen Aufbau:

- Anregungsschichten, die 10 μm und schmaler sind.
- Abstände zur Küvettenwand, die sich auf wenige Mikrometer exakt bestimmen und konstant halten lassen.
- Eine experimentelle Umgebung, die sich hinreichend genau mit einem ein-dimensionalen Modell beschreiben lässt.
- Eine NMR-Steuerung, die periodische Pulsfolgen mit vielen Aufnahmeintervallen zulässt und
- Die Diffusionskonstante und longitudinale Relaxation zu variieren, ohne dabei die Positionierung und Justierung zu ändern.

Die ersten Ansätze warfen viele Fragen auf, so dass jede Anforderung erst durch zusätzliche Konstruktionen erfüllt und durch Experimente genau überprüft werden musste. Es stellte sich bald heraus, dass das so konzipierte Gerät als Stray-Field-Imaging Versuchsaufbau genutzt werden kann, z.B. für die Untersuchung von Schwerionen-Strahlenschäden an Kristallen [MBM06, SHG⁺08].

Der endgültige Aufbau wird in diesem Kapitel dargestellt. Die Beschreibung der Modellierung befindet sich in Kapitel 4 und die Darstellung der durchgeführten Experimente in Kapitel 5.

3.1 Statischer Feldgradient

Am Institut für Festkörperphysik stehen supraleitende Statische Feldgradienten-Magneten (SFG) zur Verfügung. Sie wurden für die Feldgradienten-NMR Diffusometrie entwickelt [CFG⁺94]. Die Anti-Helmholtz-Anordnung der Spulen führt zu

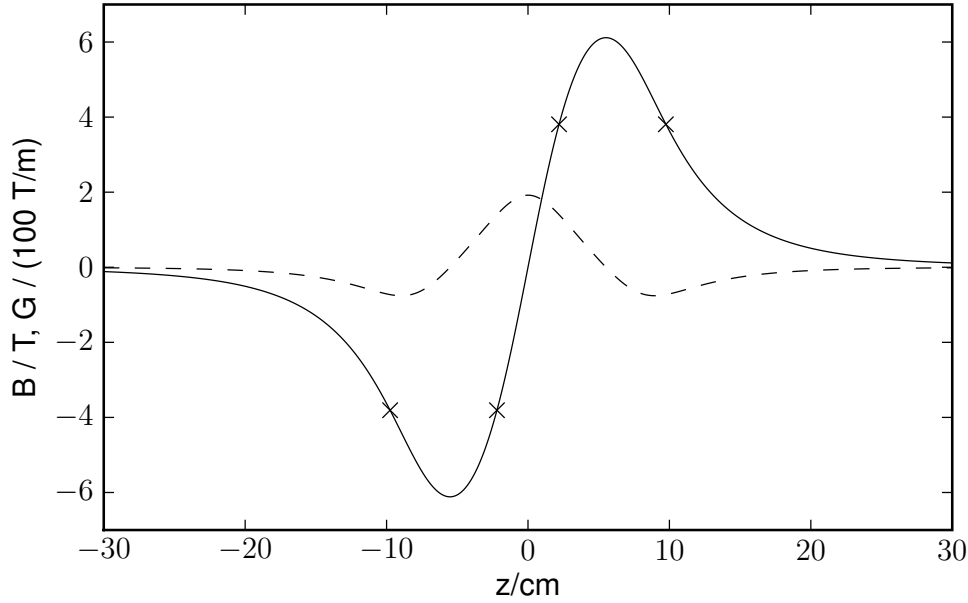


Abbildung 3.1: Magnetfeld (durchgezogene Linie) und Gradient (gestrichelte Linie) entlang der Rotations-Achse (z-Achse). Durchgeführt wurde die Magnetfeld-Messung mit einer Hall-Sonde, welche mit der Positionierung aus Abschnitt 3.3 mittig entlang der Raumtemperaturbohrung verschoben wurde. Zur Kalibrierung wurden die Hall-Spannungen an eine Messung der Positionen mit der Larmor-Frequenz von 162,155 MHz angepasst (Kreuze in der Zeichnung).

einem Null-Feld in der Mitte und starken inneren Gradienten-Feldern in der Nähe des Zentrums (siehe Bild 3.1). Die schwächeren Gradienten-Felder außerhalb der Feld-Extrema können ebenfalls genutzt werden. Für diese Arbeit wurde der SFG Magnet der Firma Magnex benutzt (Projekt Nr. 931223, Baujahr 1994). Er ist entwickelt für einen konstanten Gradienten maximal 180 T/m zwischen $\pm 1,94$ T. Die Raumtemperatur-Bohrung (dies ist ein Rohr, welches gut isoliert mitten durch den Kryostaten und die supraleitenden Spulen läuft) hat einen Durchmesser von 5,4 cm und eine Länge von 97,5 cm [Mag94].

Zur Diffusometrie im statischen Feldgradienten wird typischerweise das Stimulierte Echo verwandt [Gei98]. Die Echo-Sequenz besteht aus drei gleich langen 90° -Pulsen in den Abständen τ und t . Nach der Zeit τ nach dem dritten Puls wird das Stimulierte Echo $S(t, \tau)$ gemessen. Dessen Echo-Abschwächung ist gegeben als

$$S(t, \tau) = S_0 \exp(-\gamma^2 G^2 \tau^2 (t + \frac{2}{3}\tau) D) \exp(-2\tau/T_2) \exp(-t/T_1). \quad (3.1)$$

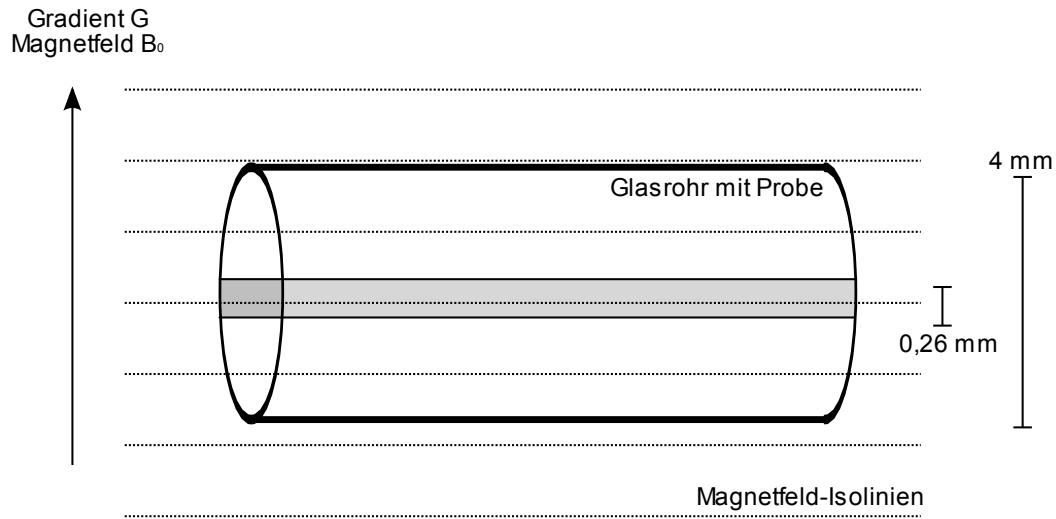


Abbildung 3.2: Der geringere Füllfaktor durch Anregung einer dünnen Schicht im Gradientenfeld und die nicht angepasste Geometrie von Probe und Spule führen zu schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

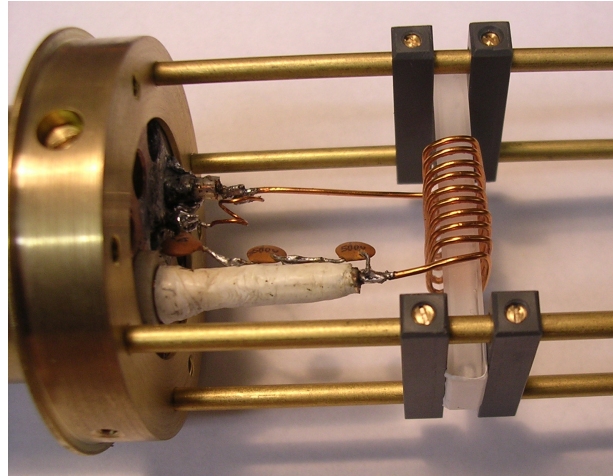
Zur Messung der Diffusionskonstante D wird τ festgehalten und t variiert¹. Da die Gradienten-Feldstärke G in den Abschwächungs-Exponenten der Echo-Experimente eingeht, ermöglicht ein sehr starker Gradient die Messung von kleinen Diffusionskonstanten. Die Wahl von τ und t ist begrenzt durch die Relaxationszeiten T_1 und T_2 .

Andererseits wird durch die Intervalllänge τ eine inverse Länge $q = \gamma G \tau$ festgelegt, die Rückschlüsse zu Bewegungseinschränkungen der diffundierenden Teilchen erlaubt. Ein großer Gradient ermöglicht hier große q -Werte bei kleinem τ zu erreichen. Für typische Größen ($\tau = 20 \mu\text{s}$) entspricht dies inversen Längen von $(1 \mu\text{m})^{-1}$.

Durch den starken Gradienten von 180 T/m sind die Felder im Probenvolumen eines NMR-Probenröhrchens (Zylinder von ca. 4 mm Innendurchmesser) weit verteilt (Abb. 3.2): $\pm 0,36 \text{ T}$. Die Larmor-Frequenz-Verteilung ist dementsprechend $\pm 15 \text{ MHz}$. Die HF-Schwingkreise in den NMR Probenköpfen haben allerdings eine Resonanzbreite von 2 MHz und geringer, so dass es nur möglich ist, einen Bruchteil der nötigen spektralen Breite abzudecken. Ein Rechteck-Puls erzeugt eine Frequenz-Verteilung, deren Breite seiner inversen Länge entspricht. Um möglichst viel Probenvolumen anzuregen ist es nötig, kurze und starke Pulse zu verwenden. Begrenzt durch die Senderleistung und Güte des Schwingkreises sind dies typischerweise ca. $1 \mu\text{s}$, die Dicke der angeregten Schicht ist $\Delta z = \pm 0,13 \text{ mm}$. Die geringe Menge an Spins führt zu kleinen Resonanz-Signalstärken. Diese Beeinträchtigung kann durch angepasste flache Proben-Volumina und HF-Spulen,

¹Auch die Variation von τ ist möglich, so erhält man so Informationen über T_2 – jedoch ist die Interpretation bei eingeschränkter Diffusion schwieriger.

Abbildung 3.3: Probenkopf mit flexibler Proben-Halterung und abgeflachter Spulen-Geometrie: Mit einem Passstück werden die verschiedenen Test-Küvetten parallel zur Grundfläche des Probenkopfes ausgerichtet. Der Probenkopf selbst wird durch Zentrierstücke mittig in der Raumtemperaturbohrung geführt und durch die Positionierung verschoben.



wie in Abb. 3.3 und 3.11, verringert werden. Annika Hamburger und Holger Stork haben zu diesem Zweck HF-Spulen systematisch optimiert [Ham07].

Die Echo-Abnahme z.B. im Stimulierten Echo (Formel 3.1) entsteht durch die zufällige Bewegung der Spin-tragenden Teilchen im Gradientenfeld. Deren Phasenbeziehung untereinander geht während der Pulssequenz schneller verloren, je stärker die Diffusion ist. Kann jedoch nur ein Bruchteil der Probe angeregt werden, so werden Spins während einer Pulssequenz der Länge t_e auf Grund der Diffusion die Anregungsschicht verlassen und durch unbeeinflusste Spins ersetzt. Mit der Zeitabhängigkeit für das mittlere Verschiebungsquadrat lässt sich also abschätzen:

$$\langle \Delta z^2 \rangle = \sqrt{2Dt_e} \quad (3.2)$$

Für Wasser mit $D = 2 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ und der abgeschätzten Schichtdicke von $150 \mu\text{m}$ wird der diffusive Austausch erst ab $t_e > 22 \text{s}$ eine wesentliche Rolle spielen. Der Austausch wird mit dünner werdenden Schichten, d.h. längeren Pulsen, das Experiment stärker beeinflussen. Solche Experimente sind Gegenstand dieser Arbeit und in Kapitel 5 beschrieben.

3.2 Magnetfeld-Geometrie

3.2.1 Messung der B_0 -Isolinien-Krümmung

Zunächst sollten die Lage, Form und die Dicke der Anregungs-Schicht experimentell überprüft werden. Im ersten dazu geeigneten Probenkopf (Bild 3.3) wurde die Küvette durch stufenlos verstellbare PVC-Balken befestigt. Mit Hilfe eines Passstücks ließen sich so die verschiedenen Küvetten in Bezug auf den Probenkopf präzise justieren.

Für ein NMR-Experiment mit gleich langen Pulsen ist die Stärke des Signals proportional zur Anzahl der angeregten Spins, also zur Stoffmenge im Bereich

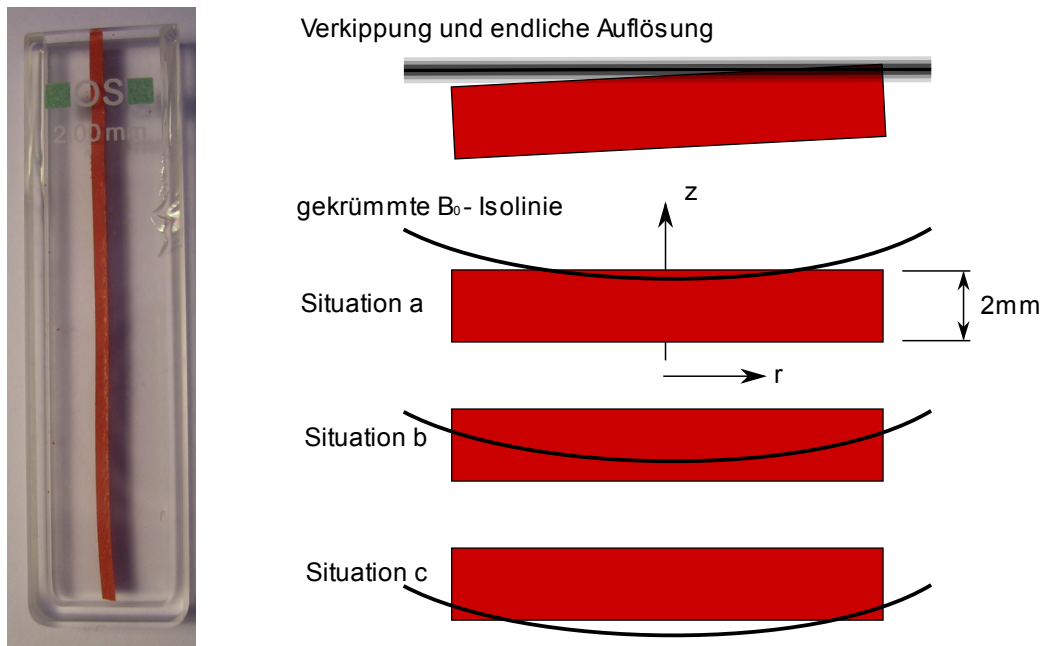


Abbildung 3.4: Ein Gummistreifen wurde aufrecht und mittig in eine Hellma-Küvette von 2 mm Höhe eingeklemmt. Mit ihm wurde die Geometrie des Magnetfelds untersucht. a) Steiler Anstieg des Signals bei Berührung des Scheitels, b) Signal bleibt konstant, c) der Scheitel ist ausgetreten, das Signal nimmt weniger schnell ab, d) Verdeutlichung der endlichen Auflösung und (geringen) Verkipfung.

der gewählten Larmor-Frequenz. Diesen Effekt ausnutzend, kann das eindimensionale Profil eines Phantoms (z.B. eine wassergefüllte Küvette oder eingepasste Gummi-Stücke) durch Verschiebung entlang der z -Achse aufgenommen werden. Als geeignetes Phantom wurde eine rechteckige optische Küvette der Firma Hellma (Müllheim, Deutschland) mit einer Dicke von 2 mm genutzt. Dicht auf diese Küvetten wurde Kupfer-Runddraht aufgewickelt, wie dargestellt in Abbildung 3.3. Um einen eindimensionalen Schnitt mit den Isoflächen des Magnetfeldes zu erhalten, wurde ein schmaler und länglicher Gummistreifen in die Küvette eingeschoben (Abbildung 3.4). Gummi hat nur eine vernachlässigbare Selbstdiffusion, hat kurze longitudinale Relaxationszeiten, welche hohe Wiederholungsraten erlauben und trotzdem transversale Relaxationszeiten im Millisekundenbereich, welche lange Pulse – also dünne Anregungsschichten – zulassen. Die Echo-Höhen des Figure-8 Echos (zwei gleich lange Pulse bilden ein Echo [Hah50]) mit 11 μ s Pulslänge im äußeren Gradientenfeld ($G = 35$ T/m) sind über Position des Gummistreifens in Abbildung 3.5 aufgetragen. Die angeregte Schicht ist ca. 60 μ m breit. Würden die Flanken des Bildes nur von einer Verkipfung oder dem teilweisen Eindringen des Gummistreifens in die Anregungsschicht stammen, so müssten

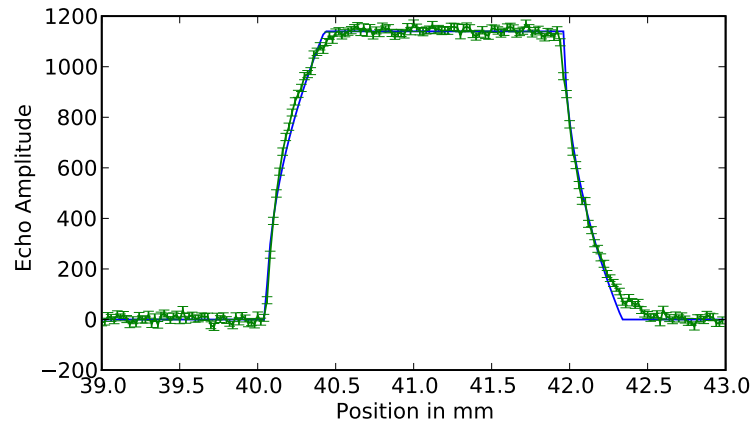
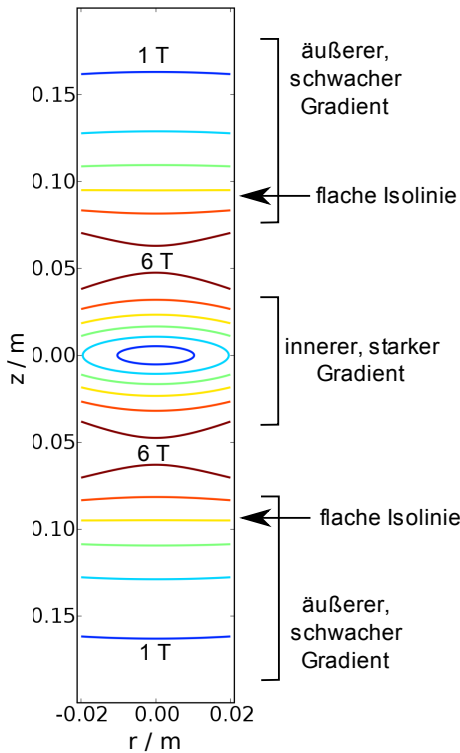


Abbildung 3.5: Aufgenommenes Profil des Gummistreifens bei 72,8 MHz. Die durchgezogene Linie modelliert das NMR-Signal unter Annahme einer sphärisch gebogenen B_0 -Isofläche mit einem Radius von 162 mm. (Kantenpositionen: 40,05 mm und 41,96 mm, Breite: 22 mm, Plateau-Höhe: 1140)

beide Flankenformen gleich sein, dies entspricht der oben dargestellten Situation in in Abbildung 3.4. Nimmt man gekrümmte Isoflächen an, wie in Situation a) bis c) dargestellt, wird der starke Anstieg bzw. starke Abfall des jeweils linken Teils der Flanken plausibel. Eine entsprechend zusammengesetzte Funktion lässt sich an die Messdaten anpassen: Dieses Modell hat als Parameter den Krümmungsradius, zwei Kantenpositionen, die Höhe des Plateaus und die Länge des Phantoms. Jedoch ist der Gummistreifen länger als die HF-Spule, so ist hier die Länge der HF-Spule mit 22 mm gewählt, denn auch das RF-Feld begrenzt die Menge anregbarer Spins. Diese Länge ist wegen des Streufeldes am Ende der HF-Spule jedoch nur auf zwei Millimeter genau abschätzbar und die Änderung dieses Parameters hat großen Einfluss auf den so errechneten Krümmungsradius. Der experimentell bestimmte Krümmungsradius ergibt sich als 162 mm – in guter Übereinstimmung mit dem später aus der Spulengeometrie errechneten Wert von 167 mm.

Es stellte sich 2006 heraus, dass die Isoflächen im äußeren Gradienten Krümmungsradien von $R \approx 20$ cm aufwiesen, was für Experimente mit Diffusionsbarrieren nicht vernachlässigbar ist: Proben mit einem Durchmesser von 1 cm würden zwischen Mitte und Rand Abstandsunterschiede von $160\ \mu\text{m}$ zeigen. Der Bereich des starken Gradienten ist mit Krümmungsradien kleiner als 10 cm für die geplanten Experimente ungeeignet – Profil-Messungen wie die hier gezeigten haben dort nicht einmal ein Plateau.

**Abbildung 3.6:**

$|B_0|$ Isolinien in der r - z -Ebene der Raumtemperatur-Bohrung. Der Abstand der Isolinien ist 1 T. Die Feldverteilung wurde aus den Herstellerdaten der Firma Magnex errechnet.

3.2.2 Berechnung des B_0 -Felds

Das supraleitende Spulensystem ist in einer Reihe von isolierten Behältern eingeschlossen und wird im Betrieb von flüssigem Helium und Stickstoff kalt gehalten. Es ist so jeder Vermessung unzugänglich. Aus plausiblen Annahmen über ein Feldgradienten-Spulensystem war die Existenz von hinreichend flachen B_0 Isoflächen wahrscheinlich, es konnten jedoch keine genauen Eigenschaften (Position und Form) ermittelt werden. Mitte 2007 erhielt der Verfasser von der Firma Magnex die Geometriedaten² der supraleitenden Spulen. Sie bestehen aus den Abmaßen und der Windungsdichte der Spulen sowie deren Stromrichtung. So konnte unter Verwendung der Berechnungsvorschriften für zylindersymmetrische Spulensysteme aus der Diplomarbeit des Verfassers das Magnetfeld berechnet werden [Gäd03].

Die Magnetfeldwerte sind proportional zum Spulenstrom, im Gegensatz dazu ist die Magnetfeldform nur abhängig von der Spulengeometrie (Abbildung 3.6). Der Spulenstrom wird bei Inbetriebnahme des supraleitenden Magneten einmal geladen und ist dann konstant. Die Anzeige des Ladenetzteils wies 60,0 A aus [Lip00]. Nimmt man einen Strom von 60,5 A an, so stimmen die Berechnungen mit den Hallsonden-Messungen in der Mitte der Raumtemperaturbohrung überein.

Bei einer rotationssymmetrischen Geometrie lässt sich die Krümmung der Isofläche aus der entsprechenden Isolinie $B(r, z) = B_0$ in der r - z -Ebene bestimmen.

²Diese Geometriedaten dürfen leider nicht veröffentlicht werden.

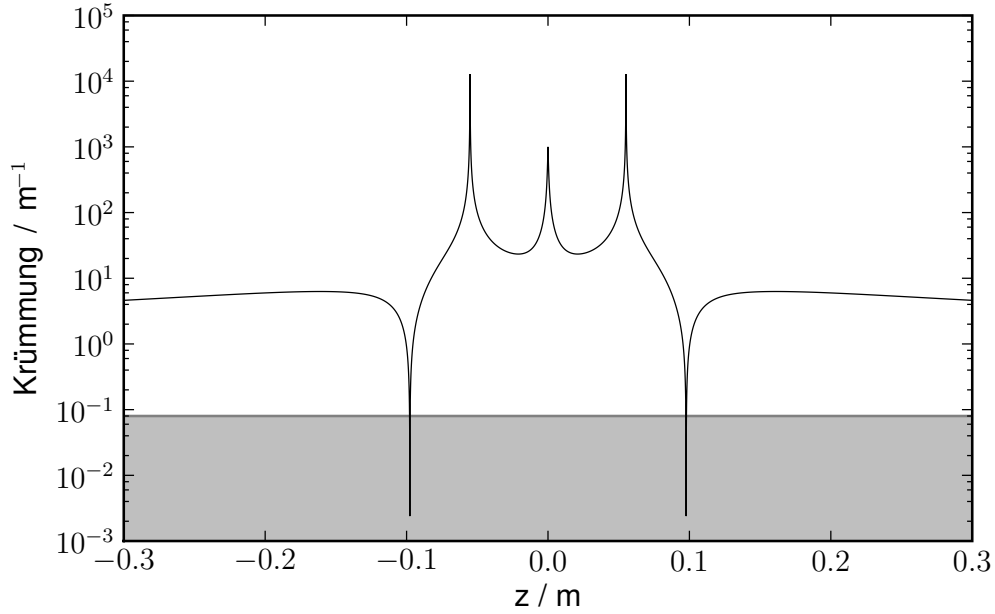


Abbildung 3.7: Krümmungsabsolutwerte ($|d^2B/dr^2/dB/dz|$) des Feldes im Magnex-Gradienten entlang der Raumtemperaturbohrungs-Mitte (z-Achse). Der grau hinterlegte Bereich kennzeichnet Krümmungen kleiner als $0,08 \text{ m}^{-1}$. Die Höhendifferenzen innerhalb des Radius von 5 mm von der Mitte betragen dann weniger als $1 \mu\text{m}$. Die einzigen geeigneten Stellen sind $0,097709 \text{ m}$ oberhalb bzw. unterhalb des Zentrums gelegen.

Für die implizit definierte ebene Kurven ist die Krümmung $K = 1/R$ gegeben als

$$K = \frac{-\left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)^2 \frac{\partial^2 B}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial B}{\partial r} \frac{\partial B}{\partial z} \frac{\partial^2 B}{\partial r \partial z} - \left(\frac{\partial B}{\partial r}\right)^2 \frac{\partial^2 B}{\partial z^2}}{\left(\left(\frac{\partial B}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)^2\right)^{3/2}} \stackrel{\text{Zylinder-Symmetrie}}{=} -\frac{\frac{\partial^2 B}{\partial r^2}}{\frac{\partial B}{\partial z}} \quad (3.3)$$

und lässt sich stark vereinfachen, da $\partial B/\partial r = 0$ bei $r = 0$ im zylindersymmetrischen Magnetfeld für stetig differenzierbare Funktionen gilt [BS91]. Die Stelle ohne Krümmung ist also durch die Bedingung $\partial^2 B/\partial r^2 = 0$ definiert und liegt $0,097709 \text{ m}$ vom Zentrum entfernt. Entsprechend der Feldsymmetrie ist sie oberhalb wie unterhalb des Zentrums zu finden. In Abbildung 3.7 sind die Krümmungen abhängig von z aufgetragen. Für eine Höhen-Abweichung der Isofläche von maximal $1 \mu\text{m}$ zwischen Mitte und Rand einer zylinderförmigen Küvette von 1 cm Durchmesser darf die Krümmung höchstens $0,08 \text{ m}^{-1}$ (Krümmungsradius $12,5 \text{ m}$) betragen, dies ist nur innerhalb eines Bereichs von $\pm 0,2 \text{ mm}$ um die krümmungslose Stelle der Fall. Auf die genaue Form der Isoflächen an den beiden flachen Stellen wird in Abschnitt 3.4.1 eingegangen.

Durch Messung des NMR-Signal-Profiles der Küvetten-Kante wird im folgenden die Lage der Küvette überwacht, deshalb ist für die Experimente dieser Arbeit die Magnetfeldstärke und damit die Larmor-Frequenz der flachen Isofläche nötig. Durch die Hallsensor-Werte ließ sich ein erster Näherungswert für die Frequenz an der flachen Stelle berechnen.

Mit Hilfe des Positioniersystems aus Abschnitt 3.3 und der zylindrischen Versuchszelle aus 3.4.1 konnten die Abstände zwischen den Orten mit diesem Näherungswert genauer bestimmt und mit der Feldgeometrie verglichen werden. Der daraus gewonnene Wert für den Ladestrom diente als neuer Näherungswert für die Larmor-Frequenz der flachen Stelle. Diese Prozedur wurde noch zweimal wiederholt, bis es keine signifikante Veränderung des neu ermittelten Ladestromwertes mehr gab. Der so bestimmte Ladestrom beträgt: 60,299 A mit einem relativen Fehler von $20 \cdot 10^{-6}$ (Stand August 2007). Damit ist das errechnete Magnetfeld an der krümmungsfreien Stelle 3,79485 T ($\nu_H = 161,575$ MHz) und hat einen Gradienten von 72,730 T/m. Diese Präzision setzt bereits Erfahrungen mit der thermischen Ausdehnung, Kenntnisse der Fehlerquellen der Positionierung sowie die Kontrolle über den Verkippsfehler der Probe gegen das Magnetfeld voraus. Auf die genaue Form der Isolinien an dieser Stelle wird in Abschnitt 3.4.1 eingegangen.

3.3 Positionierung

Für die mikrometergenaue Verschiebung der Probe in der Raumtemperaturbohrung wurde eine bereits vorhandene Hebebühne in Stand gesetzt und modifiziert. Sie ist in der Lage, den gesamten Probenkopf entlang der z-Achse über eine Strecke von 21 cm zu heben. Jenseits der hier beabsichtigten Bildgebung sind weitere Nutzungsvarianten denkbar:

- zuverlässige Signal-Maximierung bei Diffusionsmessungen durch Auswahl der besten Anregungsschicht (dies ermöglicht den Einsatz von genau zu positionierenden Flach- und Mikrospulen),
- automatisierter Wechsel zwischen starkem (innerem) und schwachem (äußerem) Gradienten-Feld und
- vergleichende NMR Messungen an Isotopen mit unterschiedlichen gyromagnetischen Verhältnissen γ_i ohne Veränderung der Resonanzfrequenz ν des Probenkopfes durch das Anfahren der entsprechenden Magnetfelder $B_i = 2\pi\nu/\gamma_i$.

3.3.1 Konstruktion und Ansteuerung

Die gesamte Positionierungseinheit liegt auf der schwingungsgedämpften Grundplatte des Magneten auf und kann zur Durchführung anderer Experimente an die-

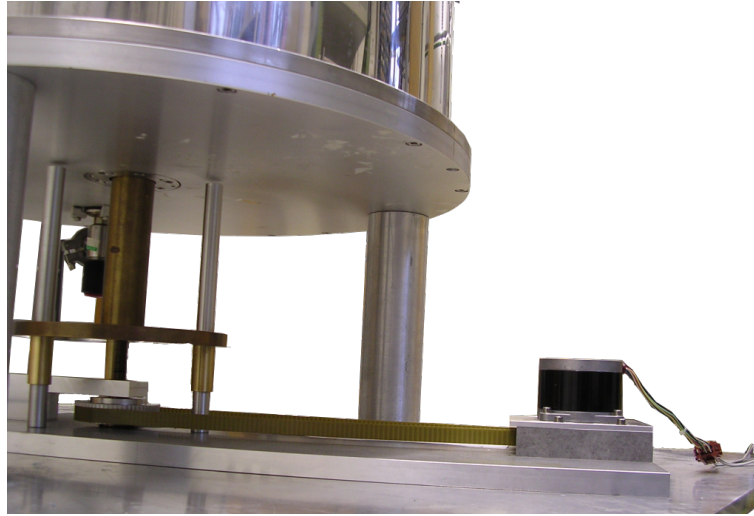


Abbildung 3.8: Fotografie der Positionierung bestehend aus: Schrittmotor, Zahnriemen, zentraler Spindel und drei Führungsstangen (die dritte ist verdeckt) für den Messingteller. Auf diesem Teller steht ein Stützrohr, auf dem der Probenkopf aufliegt.

sem Spektrometer ohne Montageaufwand entfernt werden (Abbildung 3.8). Die Höhe wird durch eine zentrale Messingsspindel mit einer Gewindesteigung von einer Windung pro Millimeter verstellt, die einen Teller anhebt bzw. absenkt. Dieser ist durch drei Führungsstangen gegen Verdrehung gesichert. Mittig auf dem Teller steht ein zusammensteckbarer Satz von Messingrohren, der den Probenkopf innerhalb der Raumtemperaturbohrung abstützt. Der Probenkopf selbst ist in die Bohrung eingepasst und wird durch sie geführt.

Konstruktionsbedingt ist der Fahrweg durch den Platz zwischen Grundplatte und Magnetunterkante auf 21 cm begrenzt und durch Endabschalter gesichert. Durch einen Zahnriemen ist die Spindel mit dem Schrittmotor verbunden. Dies ermöglicht eine Übersetzung von 3:1 und die Verlegung des Elektromotors in ein relativ schwaches Streufeld von 1 mT.

Der bipolare Schrittmotor (Oriental Motors, VEXTA Step PH 296-03-A5) ist konstruiert für 200 Schritte pro Umdrehung. Damit ist eine Höhenverstellung von $\frac{5}{3} \mu\text{m}$ pro Schritt gegeben. Dies wurde über Strecken von mehreren Zentimetern mit der Schieblehre wie auch bei Fahrwegen im Zehntel-Millimeter Bereich durch eine Mikrometer-Messuhr verifiziert. Diese Messungen waren gleichzeitig ein Test der Zuverlässigkeit der Schrittmotor-Steuerung.

Der Schrittmotor wird durch eine Treiberkarte aus dem Hobby-Elektronik-Bereich (SMC 800 bezogen von Conrad Electronic SE, Hirschau) angetrieben. Die Taktung der Spulenströme des Schrittmotors wird durch Bit-Muster über die parallele Schnittstelle des PC vorgegeben. Es können Stromwerte von 0%, 20%, 60% und 100% erzeugt werden, um Zwischenschritte innerhalb der Drehbewe-

gung zu erlauben. Um ein Durchbrennen der unterdimensionierten Schrittmotor-Treiberstufen bei Dauerbetrieb zu verhindern, wurde die Betriebsspannung der gesamten Karte von 24 V auf 20 V herabgesetzt.

Diese Art der zeitlichen Steuerung war mit den mitgelieferten DOS Programmen möglich, da sie ohne Konkurrenz um Rechenzeit durch andere Programme auf dem PC mit MSDOS-Betriebssystem ausgeführt wurden. Programme moderner d.h. Multi-Tasking-Betriebssysteme sind dazu nur bedingt in der Lage, da sie ihre Ausführungszeiten mit anderen Prozessen teilen müssen. Dadurch ist die Präzision von Warte- bzw. Ausführungszeiten im Millisekundenbereich nicht mehr garantiert. Unter der Standard-Konfiguration der Linux Kernel-Version 2.6 werden 4 ms Zeiteinheiten an „User-Space“-Prozesse vergeben [Ker]. Um eine gleichmäßige Drehbewegung zu erzielen, wurde eine geringe Halbschrittfrequenz von 200 Hz gewählt, die von einem Programm sehr hoher Priorität auf dem Steuerrechner durch `nanosleep` Instruktionen zuverlässig umgesetzt werden kann. Alternativ dazu würde eine Interrupt-basierte Steuerung, die als Kernel-Modul nicht so stark an die Time-Sharing Zeittaktung gebunden wäre, in Betracht kommen. Wegen des höheren Einarbeitungs- und Entwicklungs-Aufwands wurde diese Variante verworfen. Das neu erstellte Schrittmotor-Programm `smc_driver` wird mit einer Positionsangabe in Halbschritten aufgerufen. Der Prozess, der den Bewegungstakt des Schrittmotors erzeugt, kann über den `setuid` Mechanismus seine Priorität sehr hoch setzen, um so eine erneute Zeitzuteilung in 5 ms Abständen hinreichend zuverlässig zu erreichen [Wol05].

Die Position wird in Halbschritten, gezählt von oben nach unten, angegeben. Das Programm stoppt nur auf geraden Schrittzahlen; die erreichte Position wird in der Datei `/var/cache/smc_driver/position` gespeichert. Es ist möglich die Fahrt mit dem Signal `SIGTERM` zu stoppen, z.B. mit `killall smc_driver` von der Kommando-Zeile aus; auch in diesem Fall wird die Position gespeichert. Das Programm wird in dem DAMARIS Experiment-Skript über die Funktion `goto_pos` aufgerufen, welche mit der Python Programmiersprache als

```
import os
goto_pos=lambda pos: os.system("smc_driver_□%d"%pos)
```

definiert ist.

Die geringe Geschwindigkeit von einem Zentimeter pro Minute macht den Einfluss der Wirbelströme auf den Probenkopf und das Gestell vernachlässigbar. Ebenso stellt der langsame Wechsel der Spulenströme geringere Ansprüche an die Leistungsendstufe des Schrittmotor-Treibers. Beim Anfahren und Stoppen wird die Motor-Geschwindigkeit verlangsamt. Um Positionierungsfehler in Folge der Elastizität des Zahnriemens sowie des Totgangs des Gewindes auszuschließen wurden die Experiment-Skripte so erstellt, dass eine wiederholt anzufahrende Position immer aus der gleichen Richtung angefahren wird.

Höhenverstellbare Gabel-Lichtschranken bieten zwei Positions-Kontrollpunkte (Baugruppe B125 [WP06]). Ihr Zustand lässt sich über die Status-Leitungen der parallelen Schnittstelle vom Computer auslesen. Um einen hinreichend genau-

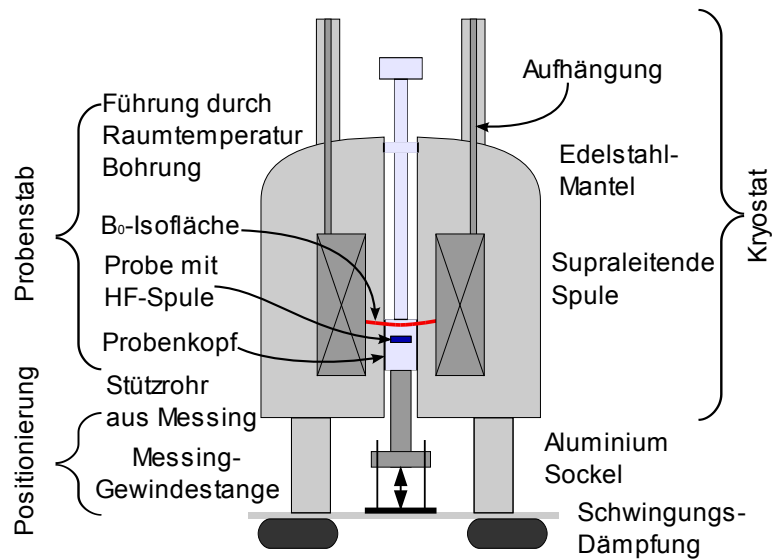


Abbildung 3.9: Probenstab und Positioniereinheit im Magnex Statischer Feldgradienten Magneten

en Referenzpunkt zu erhalten, ist ein 12 cm langer mitrotierender Zeiger an die Spindel angebracht, der eine weitere Lichtschranke pro Umdrehung einmal unterbricht. Die Kombination dieser und einer vertikalen Lichtschranke ergibt einen zuverlässigen Referenzpunkt in Einzelschrittauflösung. Eine Fahrt zum Referenzpunkt wird durch `smc_driver reference` gestartet, auf der Referenz-Position wird der Schrittzähler auf Null gesetzt.

Ergänzt wurde der elektronische Treiber um Sicherheits-Endabschalter am Ende des Fahrweges, die Beschädigungen am Magneten durch Fehlbedienung der Software verhindern.

3.3.2 Thermische Ausdehnung

Die NMR Probe soll relativ zum Magnetfeld und damit zur gut abgeschirmten supraleitenden Spule positioniert werden, nicht zum Referenzpunkt oder zum Außenmantel des Kryostaten (siehe Bild 3.9). Die Spulen sind im Inneren der Säulen, also am höchsten Punkt des Kryostaten, aufgehängt. Teile dieser Konstruktion befinden sich innerhalb des Stickstoff- und Helium-Bades und sind von der Raumtemperatur unbeeinflusst. So stellte es sich als ungünstig heraus, die Positionier-Mechanik auf der Grundplatte des Magneten aufzubauen: Die Aluminium-Füße und der Stahlmantel tragen in gesamter Höhe zur Wärmeausdehnung bei [Kuc91]:

- 0,3 m Aluminium-Sockel mit $23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- 1,4 m Edelstahl-Kryostat, V2A Stahl mit $\approx 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

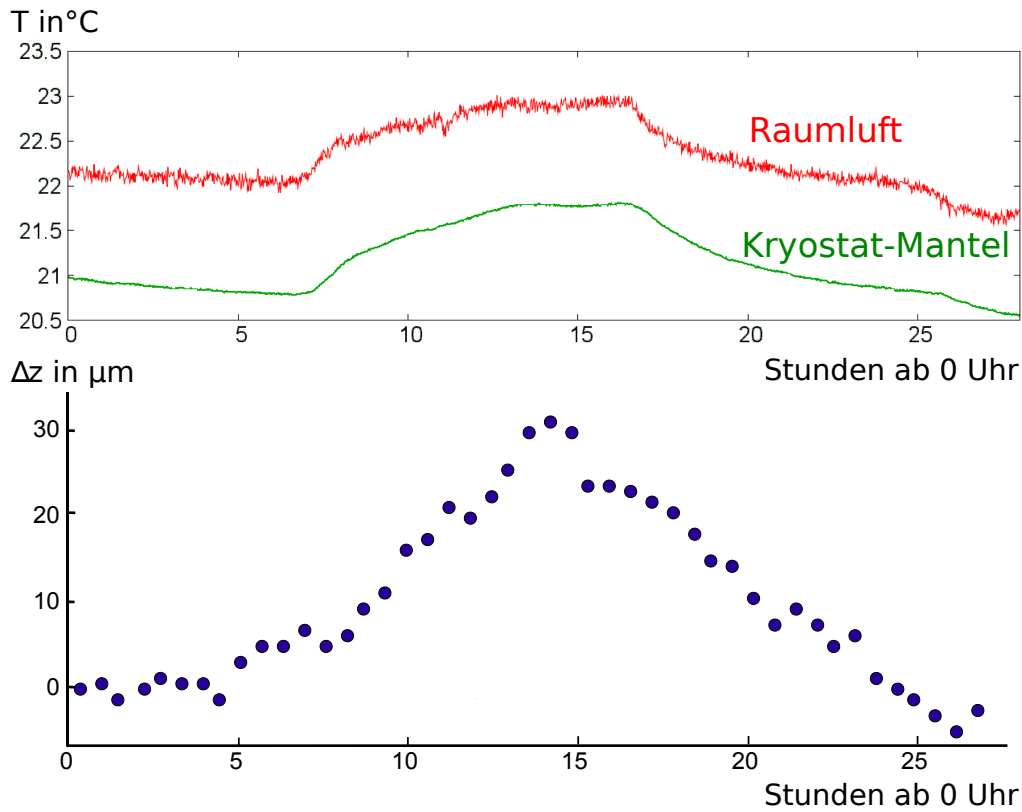


Abbildung 3.10: Einfluss der Raumtemperatur auf die Probenposition im Aufbau 3.9. Diese Messung erfolgte am 13.11.2007.

- 0,5 m Messing-Stützrohr und Gewindestange mit $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Die Verschiebung durch Wärmeausdehnung der Gesamtkonstruktion sollte in der Größenordnung von $20 \text{ } \mu\text{m}/\text{K}$ sein. Mögliche Änderungen der Spulen-Geometrie werden nicht erwogen, da die Spule selbst im Helium-Bad hängt und so eine konstante Temperatur hat.

Die Auswirkungen der thermischen Ausdehnung im Mikrometer-Bereich konnten jedoch erst genau gemessen werden, als die Form des Magnetfeldes berechnet, die Probe an die Geometrie angepasst und ausgerichtet werden konnte. Zur Bestimmung der Probenposition relativ zum Magnetfeld wurde der sprunghafte Übergang des NMR-Signals vom Glas zum mit Wasser gefüllten Probenvolumen genutzt. Die Positions-Driften wurden durch Nachführung der Küvettenkante mit dem Schrittmotor verfolgt. Die Temperatur-Variation von 1 K führte etwa zu $30 \text{ } \mu\text{m}$ Verschiebung über einen Tag, siehe Abbildung 3.10. Der größte tageszeitlich bedingte Wärmeeintrag entstand durch die Laborbeleuchtung von 900 W Gesamtleistung. Sparsamer Einsatz der Beleuchtung und Schreibtischlampen als Ersatz minderten diesen Temperatur-Einfluss.

Um die Übertragung der Lufttemperatur-Schwankungen auf den Kryostat-Mantel zu verlangsamen, wurde der gesamte Magnet mit Luftpolsterfolie eingeschlagen. Vergleicht man die Frequenz-Verteilung, die in den sekundlich aufgenommenen Temperatur-Daten der Luft und des Metalls enthalten sind, so werden nur Lufttemperatur-Schwankungen auf das Metall übertragen, die niedrigere Frequenzen als 20 min^{-1} aufweisen. So wurden zur Temperaturstabilisierung Intervallschaltungs-gesteuerte Heizlüfter mit einer schnelleren Reaktionszeit eingesetzt. Im Sommer wurden zusätzlich im Labor zwei Klimageräte zur Kühlung eingesetzt, um die Lufttemperatur bei ca. 22°C zu halten. Die Temperatur war so während der Nacht und dem Wochenende auf ca. $0,1 \text{ K}$ stabilisiert.

Um die verbleibenden Schwankungen zu untersuchen, wurde eine andere Befestigung des Probenstabs gewählt: Der Probenstab wurde am oberen Ende der Raumtemperatur-Bohrung fixiert. Dies führt zu erhöhter mechanischer Stabilität der Verkippungs-Justierung, jedoch kann die Variation der Anregungsschicht-Position nur noch über die Frequenz in einem Bereich von ca. $\pm 100 \mu\text{m}$ erfolgen. Die Vor- und Nachteile dieses Verfahrens werden in 3.4.4 diskutiert. Die täglichen Positionsschwankungen betragen so nur noch ca. $3 \mu\text{m}$. Jedoch führen Druckschwankungen im Helium-Rückleitungssystem, an das jeder supraleitende Magnet angeschlossen ist, durch das Befüllen eines benachbarten Kryostaten mit flüssigem Helium zu kurzzeitigen Positionsschwankungen von bis zu $60 \mu\text{m}$.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen fließen in die laufenden Arbeiten von Michael Ditter und Holger Stork zum Aufbau eines verbesserten orts aufgelösten NMR Spektrometers ein [SHG⁺08].

3.4 Probenkopf

Das eigentliche NMR-Experiment findet in der zylindrischen Raumtemperatur-Bohrung des Magneten statt. Dazu wird ein Probenstab eingeschoben, an dessen Ende der Probenkopf befestigt ist (siehe Abbildung 3.9). Er wird in den nächsten Unterabsätzen detailliert beschrieben.

Der Probenkopf soll optimal für die Experimente an dünnen Anregungsschichten in Flüssigkeiten ausgelegt werden. Die angeregte Schicht soll sowohl in Richtung des Gradienten dünn aber gleichzeitig senkrecht dazu ausgedehnt sein, damit viele Spins ein möglichst großes NMR-Signal erzeugen und eine möglichst ungestörte eindimensionale Geometrie entsteht. Für die Untersuchung des Einflusses einer einseitigen Barriere auf die Diffusions-Bilanz muss der Abstand der Sicht zur Barriere konstant sein.

Abbildung 3.11 zeigt den Probenkopfaufbau, wie er für die Messungen aus Kapitel 5 verwandt wurde.

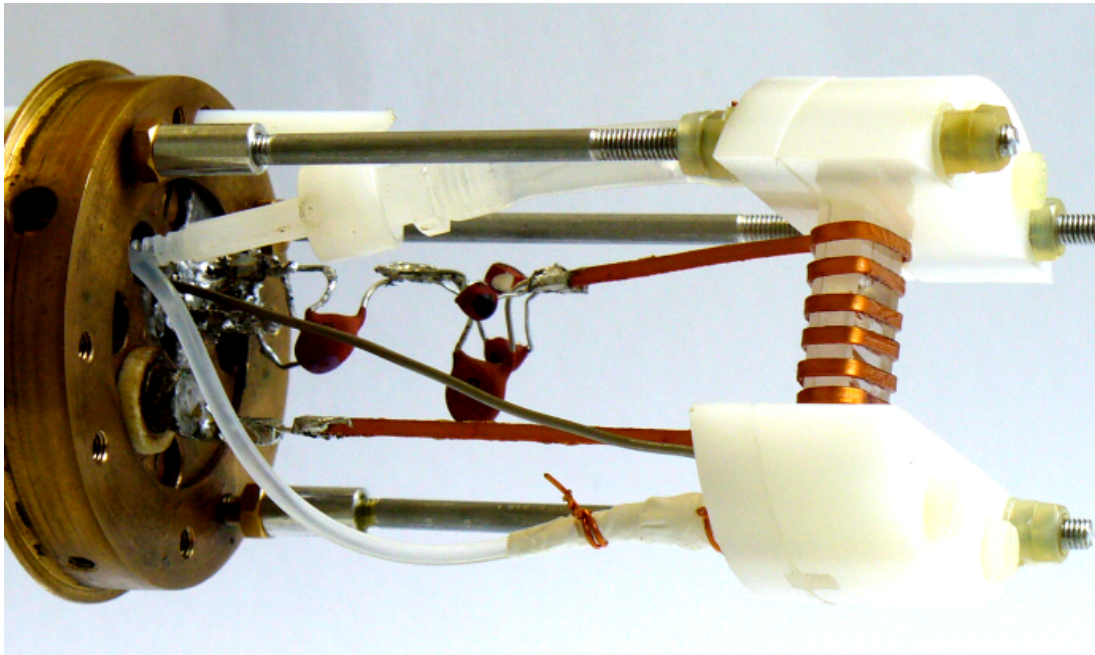


Abbildung 3.11: Foto des Probenkopfes mit der oblat-zylindrischen Versuchszelle, den Gewindestangen zur Justierung, den Flüssigkeits-Zu- bzw. Ableitungen und der HF-Spule.

3.4.1 Geometrie und Konstruktion der Versuchszelle

In Abbildung 3.12 sind die B_0 -Isoflächen an der Stelle der kleinsten Krümmung als Querschnitt durch die r-z-Ebene dargestellt. Die optimale Isofläche hängt offensichtlich von der radialen Ausdehnung ab. Als Bewertungsmaßstab wurde im folgenden die flächengewichtete Standardabweichung der z-Position der Isofläche innerhalb eines vorgegebenen Radius gewählt. Für kleine Radien ist das Optimum sehr nah bei den bereits errechneten 3,795 T. Für einen Radius von 2 cm liegt das Optimum bei ca. 3,9 T. Die Detail-Ansicht zeigt den Grund: Es wird ein Optimum zwischen der größer werdenden Krümmung in der Mitte und den flacheren Bereichen an den Seiten gewählt, da die Kreisgeometrie die Beiträge bei größerem Radius auch stärker gewichtet.

In dieser Arbeit wurde ein Radius von 0,5 cm gewählt. Größere Radien verschlechtern die erreichbare Präzision der parallelen Ausrichtung des Küvettenbodens zur Anregungsschicht, wie sie für die Experimente in Abschnitt 5.5 erforderlich wird. Für diesen Radius liegt das Optimum mit einer z-Standardabweichung der B_0 -Isolinie von 0,04 μm bei einem Feld von 3,80141 T (161,854 MHz) und $G = 72,793 \text{ T/m}$. Dies ist in Abbildung 3.12 die zweite Linie von unten. Die Feldlinienkrümmung ist also nicht länger begrenzender Faktor für die Auflösung, sondern die Empfindlichkeit auf Verkippungen, welche im weiteren Verlauf diskutiert wird.

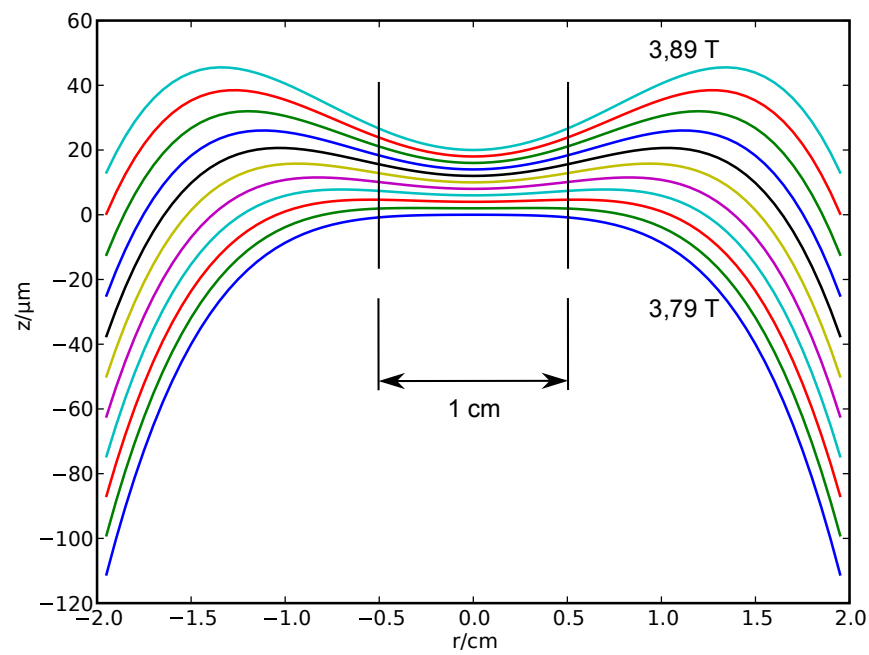


Abbildung 3.12: Detailansicht der errechneten Isoflächen mit geringer Krümmung im Zentrum. Die eingezeichneten Isoflächen im Abstand von $\Delta B_0 = 0,01 \text{ T}$ sind zur besseren Vergleichbarkeit in diesem Bild künstlich zusammengeschoben, sie sind durch den mittleren Gradienten von 73 T/m etwa $140 \mu\text{m}$ voneinander entfernt.

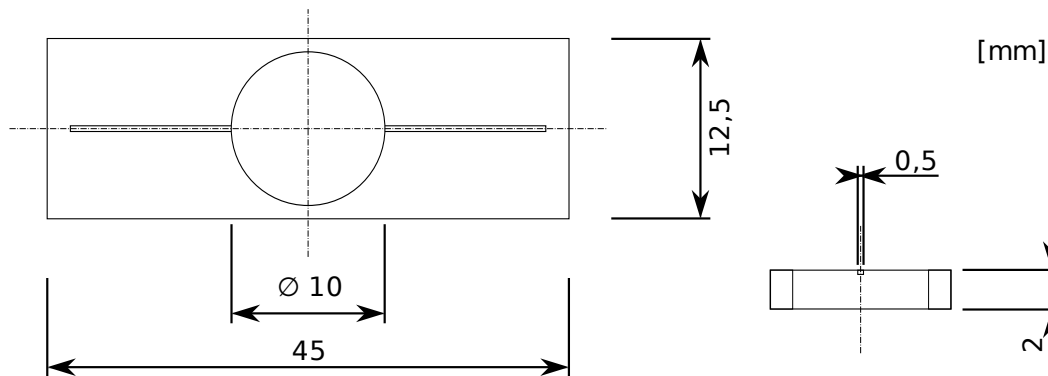


Abbildung 3.13: Mittlere Glasschicht der Durchflussküvette. Die Küvette wird geschlossen durch eine untere, angesinterte Glasplatte, die den Boden bildet und eine obere angedrückte Glasplatte mit Löchern und Schlaucholiven für die Zuleitungen. Die zylindrische Messzelle fasst 0,16 ml. Die Zuleitungen haben eine Querschnittsfläche von $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ und münden oben in die Messzelle ein. Sie wurden so schmal wie möglich dimensioniert, um Signale von außerhalb der Messzelle zu vermeiden.

Glasküvetten für optische Spektroskopie besitzen sehr gerade und glatte Flächen für den Ein- bzw. Austritt des Lichtstrahls. Von der Firma Starna (Haintault, Essex, Großbritannien) wurden nach der Konstruktionszeichnung 3.13 sieben Glasküvetten mit einem zylinderförmigen Volumen von 1 cm Durchmesser und 2 mm Höhe gefertigt. Die abgebildete gefräste Glasplatte wurde von Starna bei hoher Temperatur mit einer planen Glasscheibe als Boden versintert. Das Oberteil mit den Schlaucholiven und Löchern zu den Zuleitungen wurde nicht aufgesintert, um bei Bedarf den Boden chemisch zu bearbeiten. Zwischen dem Glaskörper und dem Oberteil liegt ein Teflonband zur Dichtung, welches an den Einfüll-Punkten der Schlaucholiven gelocht ist. Wird die obere flache Stelle im Gradientenfeld benutzt, so liegt das Teflonband zur Abdichtung in niedrigeren Magnetfeldern als die Flüssigkeit im Zylinder und es wird kein unerwünschtes Fluor-Signal entstehen, da mit $\gamma_{19F} < \gamma_{1H}$ keine Resonanzbedingung gleichzeitig mit dem Wasserstoff im Probenvolumen entsteht, obwohl das Teflonband im Inneren der HF-Spule liegt. Die seitlichen Halterungen aus Delrin pressen beidseitig das Glas-Oberteil mit den Schlauchanschlüssen auf den Glaskörper um die Küvette dicht zu schließen. Delrin, ein Polyoxymethylen-Kunststoff der Firma DuPont, hat eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien; es quillt selbst bei längerem Kontakt mit Aceton nicht und ist fester als Teflon.

Der Probenstab wurde am oberen Ende der Raumtemperatur-Bohrung durch eine Führung gehalten und am unteren Ende durch einen Kupferring an der Kappe des Probenkopfes in die Raumtemperatur-Bohrung eingepasst (siehe Abbildung 3.9). Damit der Probenstab von der Positionierung bewegt werden kann, verbleibt ein Spiel von etwa 0,1 mm. Auf die Probenstablänge 65 cm ist ein Ausrichtungsfehler von $1,5 \mu\text{m}$ des Küvetten-Bodens zu erwarten. Wird der Proben-

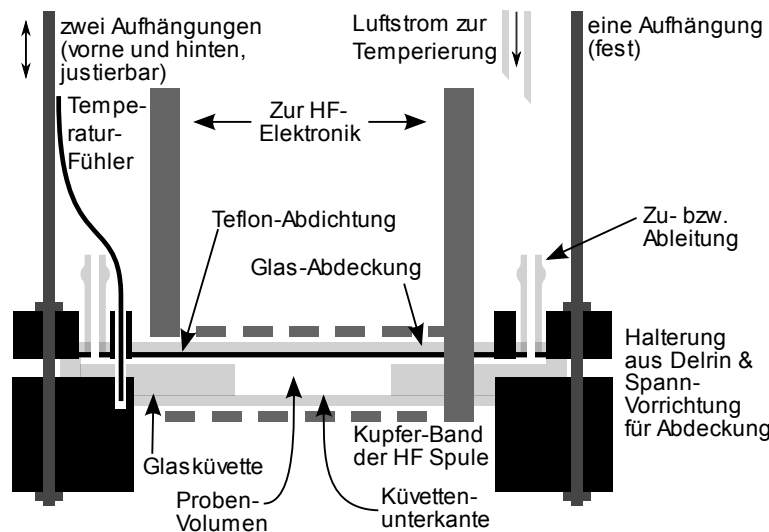


Abbildung 3.14: Seitenansicht der Durchflussküvette und der Spule: Die justierbare Aufhängung ermöglicht, die Küvette um einige Grad zu neigen, so dass die Ausrichtung zum Magnetfeld eingestellt werden kann.

stab oben festgeschraubt, kann auch dieser Störfaktor vermieden werden.

Um den Boden der Versuchszelle parallel zu den Isoflächen zu justieren, dienen zwei M3-Gewindestangen, die zusammen mit einer dritten, festen Stange die Neigung der Zelle verändern. Mit der Gewindesteigung von 0,5 mm/Umdrehung lässt sich eine Verkipfung um 2 µm bei einer 5°-Drehung ausgleichen. Die Gewindestangen sind bis ans obere Ende des Probenstabs geführt, so dass dieser zur Justierung die ganze Zeit in der Raumtemperaturbohrung verbleiben kann. Es ist möglich, in einem halben Tag die Küvette auszurichten [Kre08].

Um mögliche Magnetfeld-Verzerrungen durch ferromagnetische Verunreinigungen des Messings in unmittelbarer Umgebung der Küvette zu vermeiden, wurden die Befestigungsstangen der Küvetten-Aufhängung aus Aluminium und die Kappe des Probenkopfes aus Kupfer gefertigt.

3.4.2 Flüssigkeitsaustausch

Bei der Planung der Experimente wurde vermutet, dass der Glasboden der Küvette nicht nur als Diffusions-Barriere, sondern auch als eine Quelle relaxierter Moleküle wirken würde. Durch die längeren Korrelationszeiten der adsorbierten Flüssigkeitsmoleküle an der Glasoberfläche und durch die Wechselwirkung mit paramagnetischen Ionen im Glas war anzunehmen, dass das Glas erhöhte Oberflächenrelaxation aufweisen würde [MP65].

Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden an einer wassergesättigten Probe des zu Pulver gemörserten Küvetten-Glases longitudinale Relaxationszeiten im

homogenen Magnetfeld („Alter Aachener“-Magnet von Oxford/Bruker mit 2,3 T) gemessen. Bei einer Temperatur von 300 K wurde $T_1 = 1,4$ s im Gemisch gemessen. Die Relaxationszeit an reinem Wasser (demineralisiert, entgast) im gleichen Versuchsaufbau betrug 3,2 s.

Die Absenkung der Relaxationszeit um einen Faktor 2,3 in einer pulverisierten Probe war kleiner als erwartet. Durch das Mörsern entstehen unterschiedlich große Körner mit unregelmäßigen Oberflächen. Für die Messung wurde der Siebdurchgang bei einer Maschenweite von 0,25 mm verwandt. Das Oberflächen-Volumen-Verhältnis der dichtesten Packung von Kugeln mit diesem Durchmesser ist 17800 m^{-1} . Dies entspricht einer einseitigen Wand mit einer $56 \text{ }\mu\text{m}$ Flüssigkeitsschicht. In Anbetracht einer vielfach größeren Oberfläche durch Korngrößen-Verteilung und Oberflächenrauigkeit im Vergleich zu einer polierten Oberfläche für optisch Anwendungen ist ein Effekt der Wandrelaxivität im Abstand von einigen Mikrometern zu erwarten.

Diese Arbeit beschränkt sich auf Wasser als Testsubstanz. Damit ist die Relaxivität so klein, dass das Glas als Diffusions-Barriere geeignet ist. Experimente mit Diffusions-Barrieren werden in Abschnitt 5.5 beschrieben.

An der Küvette sind PE-Plastik-Schläuche angeschlossen: Die Zuleitung ist in den Glasstutzen fest eingeschoben, so dass kein unnötiges Totvolumen entsteht. Über die Schlaucholive der Ableitung ist ein kurzes Schlauchstück übergestülpt und ein Luer-Lock³ Gewinde angeschraubt (siehe Abbildung 3.11). Sowohl Zuleitung als Ableitung werden am Probenkopf nach oben aus der Raumtemperatur-Bohrung herausgeführt. Jede der Leitungen hat ein Volumen von 1,8 mL im Gegensatz zu 0,16 mL der Durchflusszelle (Abbildung 3.13). Über ein angeschlossenes Luer-Lock Drei-Wege-Ventil ist es möglich, aus Spritzen blasenfrei die Flüssigkeit in der Küvette auszutauschen, ohne die Justierung zu verändern.

Zeitweise führten Lecks in der Küvetten-Abdichtung zu kleinen Bläschen, die zu charakteristischen Signalabnahmen in den Messungen führten. Durch Spülung mit entgastem Wasser ließen sie sich entfernen. Durch eine Profilaufnahme über die gesamte Zylinder-Höhe konnte sichergestellt werden, dass sich nur Flüssigkeit in der Küvette befindet.

3.4.3 Temperierung der Probe

Diffusion wie Relaxation sind sehr empfindlich auf Temperaturänderungen [SC58, HHS00]. Um die Temperatur der Probe zu steuern, wird ein Druckluftstrom außerhalb des Magneten temperiert und über einen Polypropylen-Schlauch den Probenstab entlang in den Probenkopf eingeleitet. Im Boden der Probenkopfabdeckung befinden sich mehrere kleine Löcher für den Luftaustritt. Die Druckluft wird durch das Innere der Stützrohre abgeleitet und tritt am unteren Ende durch ein Loch aus.

³Industrie-Standard für klinische und biochemische Flüssigkeitssysteme.

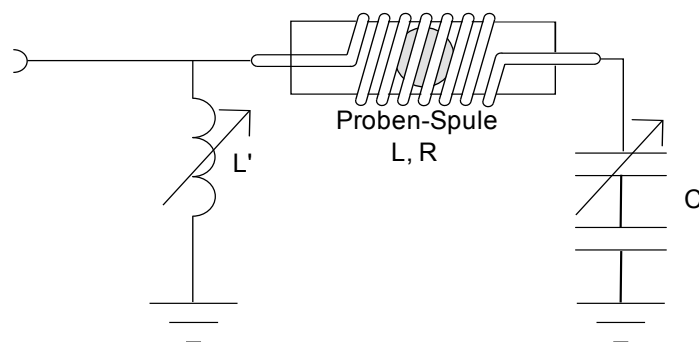


Abbildung 3.15: HF-Schwingkreis im Probenkopf. Die Spule L ist um die Glasküvette gewickelt. Ihr Widerstand R beeinflusst die Güte des Schwingkreises wesentlich. C ist der Abstimm-Kondensator für die Resonanzfrequenz, L' die Impedanz-Anpassungsspule.

Der Luftschlauch zielt nicht direkt auf die Küvette, sondern endet versetzt weiter oberhalb, so dass eine Verteilung des Luftstroms durch Verwirbelung erreicht wird. Der Temperatursensor (Kupfer-Konstantan Thermoelement) befindet sich in einem Loch des Delrin-Blocks, so dass nicht direkt die Temperatur des eintreffenden Luftstroms, sondern die des Kunststoffes nahe der Küvette gemessen wird. Dies ermöglicht die Temperatur-Messung nahe des Glaskörpers ohne den HF-Schwingkreis zu beeinflussen. Die Temperatur-Regelung der Heizung erfolgte über einen „Eurotherm 2216e“ (Eurotherm, Leesburg VA) digitalen PID Regler. Er kann vom Computer aus angesteuert und abgefragt werden. Ähnlich wie die Schrittmotor-Steuerung erfolgt die Abfrage durch ein separates Programm, welches vom DAMARIS-Frontend aufgerufen wird.

Für die Experimente mit Proben-temperaturen unterhalb der Raumtemperatur wurde in einem druckdichten Tank kontrolliert flüssiger Stickstoff zum Sieden gebracht. Das kalte Gas wurde an Stelle der Druckluft auf die benötigte Temperatur erhitzt und in den Probenkopf geleitet. Diese Temperatur-Kontrolle konnte durch geeignete Einstellung des PID Reglers eine Stabilität auf 0,1 K erzielen, stellte sich aber auch als sehr träge heraus. Der Stickstoff-Vorrat hielt ca. 2 Tage vor. Nach dem Auffüllen war eine Wartezeit von 6 h zur erneuten Stabilisierung nötig.

3.4.4 HF-Spule und Schwingkreis

Die Hochfrequenz-Spule umgibt die NMR Probe und dient sowohl zur Manipulation der Kernspins wie auch zur induktiven Messung des Resonanzsignals (Abbildung 3.15). Die Spule L ist zusammen mit den Kondensatoren C in einen Schwingkreis der Larmor-Frequenz integriert und kann vom oberen Ende des Probenstabs justiert werden. Der Serien-Schwingkreis wird mit der Spule L' an die Ausgangs-Impedanz des HF-Senders ($50\ \Omega$) angepasst.

Zur Erhöhung der Magnetfeld-Homogenität der HF-Spule wurde konventioneller Kupferlackdraht (Durchmesser 1,2 mm) mit einem runden Querschnitt auf $(1,8 \pm 0,1)$ mm Breite und 0,7 mm Dicke ausgewalzt. Die durch den Walzprozess beschädigte Lackisolierung wurde mit Isolationslack hoher Durchschlagsfestigkeit (VRI 7031, Von Roll-Isola) ersetzt. Der Draht wurde mit der flachen Seite direkt auf das Glas der bereits zusammengebauten Küvette gelegt und mit einer Zange eng um die Ecken geknickt, um einen möglichst hohen Signal-Füllfaktor zu erhalten. Dabei wurde eine Windungssteigung von 3 mm für 7 Windungen eingehalten. Das Probenvolumen befindet sich somit in der Mitte der ungefähr 20 mm langen Spule und ist in jeder Richtung mindestens 1 mm von den Spulendrähten entfernt.

Die Homogenität des B_1 -Feldes ist für die quantitative Beschreibung der Experimente ebenso wichtig wie die Form des Gradienten-Feldes, da über die gesamte Anregungsschicht innerhalb des Probenvolumens die gleichen Bedingungen herrschen sollen. Ebenso sind in unterschiedlichen Höhen die gleichen Bedingungen erforderlich, um Vergleiche zwischen unterschiedlichen Abständen zum Boden der Küvetten anstellen zu können.

Die Erwartungen wurden durch ein Modell von Linien-Strömen, das diese Spule nachbildet, überprüft. Durch das Biot-Savart Gesetz wurden die Feldwerte innerhalb des Probenvolumen bestimmt und analysiert. So ergaben sich Variationen der HF-Feldstärke von maximal 5% über eine Schicht am Küvettenboden und von ca. 2% bei einer Schicht in der Küvettenmitte.

Die Delrin-Blöcke sind nur 1 mm von den Enden der HF-Spule entfernt. Jedoch liegt im Randfeld der HF-Spule auf Höhe der Anregungs-Schicht fast ausschließlich der Glaskörper der Küvette. Nur ein kleines Kunststoff-Volumen am Rande könnte zu einem NMR Signal beitragen. Bei Referenzmessungen mit einer leeren Küvette wurde kein solches Signal gefunden.

Die Güte Q ist definiert als das Verhältnis der Resonanzfrequenz f_0 zur Resonanzbreite Δf :

$$Q := f_0/\Delta f = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} = 2\pi f_0 \frac{L}{R}, \text{ mit } 2\pi f_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (3.4)$$

Für gewöhnlich werden in der Gradienten-NMR kurze Pulse genutzt, um eine breite Anregungszone zu erhalten, auch umgekehrt muss die Empfangsbandbreite hoch sein, damit das kurze Echo-Signal empfangen werden kann [Gei98]. Dies spricht für eine niedrige Güte des Schwingkreises. Für diese Arbeit ist es umgekehrt: Die anzuregenden Schichten sind dünn, die HF-Pulse sind lang und geformt; ebenso ist der FID lang: Die Sende- wie Empfangs-Bandbreite kann also schmalbandig sein. Die Güte ist gleichzeitig das Maß für die Spannungsüberhöhung im Schwingkreis. Eine hohe Güte ist hier zwar nicht für starke B_1 -Felder nötig, da sie auf Grund der langen Pulsdauern schwach sein können, jedoch erzeugt ein Schwingkreis hoher Güte eine größere Spannung für das NMR-Induktionssignal. Die Maximierung des HF-Signals durch optimierte Auslegung

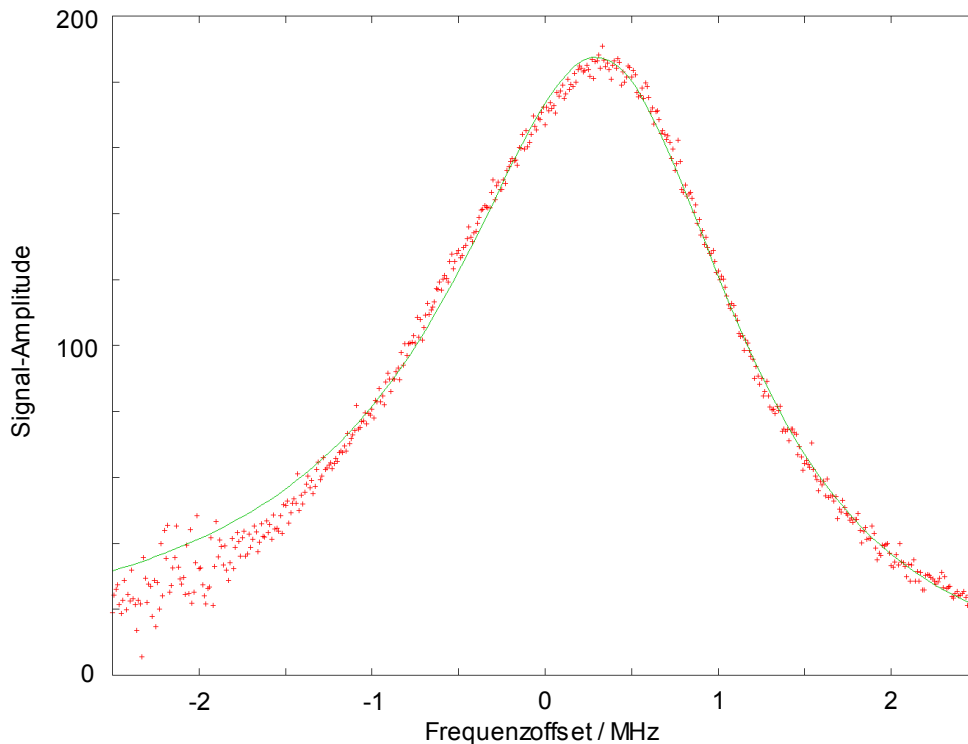


Abbildung 3.16: FID Höhe von Wasser gemessen für unterschiedliche Frequenzen: Es lässt sich so die Resonanzbreite von ca. 1,687 MHz des HF-Schwingkreises messen. Der zentrale Wert des Frequenz-Messbereichs war 161,5 MHz.

aller Parameter des Schwingkreises ist Gegenstand der Dissertation von Holger Stork aus der AG Fujara am gleichen Institut.

In der vorliegenden Arbeit wurde die genaue Lage und Ausrichtung des Küvettenbodens durch Frequenzvariation bestimmt: Durch die ansteuerbare Frequenzquelle kann die Trägerfrequenz in schneller Folge auch innerhalb eines Experimentes durch `set_frequency` verändert werden. Durch die Wahl der Larmor-Frequenz wird die Lage der Anregungsschicht im Gradienten beeinflusst. Bei einer Gradientenstärke von 72,8 T/m ergibt sich ein Frequenz-Orts-Verhältnis von 3,1 kHz/ μm . Soll zum Beispiel eine Orts-Variation von 0,1 mm erzielt werden, muss die Resonanzkurve über einen Frequenzbereich von 310 kHz hinreichend flach verlaufen. Für die Abdeckung großer Bereiche muss ein Kompromiss zwischen einer hohen Güte (entsprechend einer schmalen Resonanzkurve) und einer hinreichend breiten Resonanz (entsprechend einer niedrigen Güte) gefunden werden. Der Einfluss der Resonanzbreite auf FIDs unterschiedlicher Frequenz ist in Abbildung 3.16 gezeigt. Die Messung ist in der Mitte der Küvette durchgeführt worden, so dass zu jeder Frequenz gleich viel Wasser in der Anregungsschicht liegt. Die Höhe des detektierten FID Signals wird sowohl durch die Stärke des

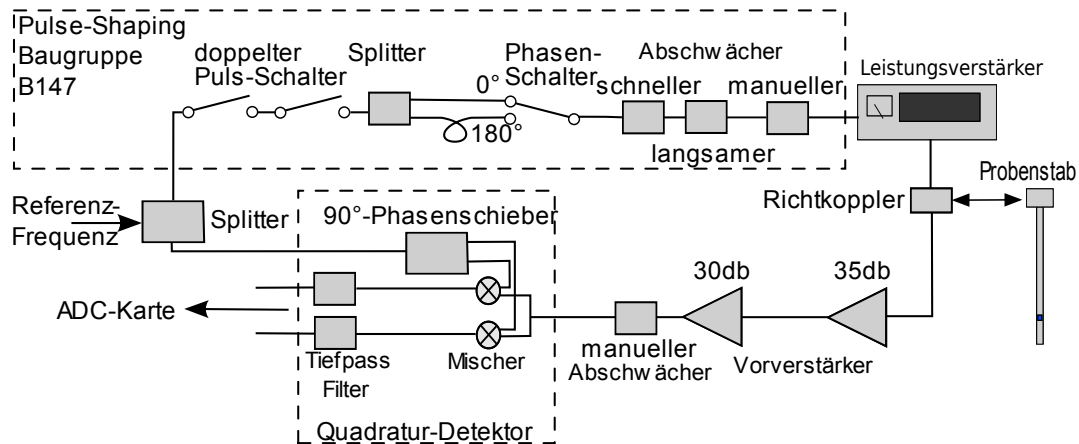


Abbildung 3.17: HF Komponenten des Magnex Gradienten Spektrometers: Oben der Sender-Zweig mit Pulse-Shaping Bauteilen, unten der Empfängerzweig mit Vorverstärkern und Quadratur-Detektor.

Magnetfeldes zur Auslenkung der longitudinalen Magnetisierung als auch durch die Empfangsempfindlichkeit gegeben. Die Empfangsempfindlichkeit ist durch die Reziprozität genauso hoch wie die Magnetfeldstärke. Somit ist die erwartete Resonanz-Antwort proportional zum Quadrat der Resonanzkurve:

$$|Z(f)|^2 = \left(\frac{Q}{Q^2 + (f - f_0)^2} \right)^2$$

Für die Kontrolle der Lage und Justierung des Küvettenbodens sind typischerweise nur ± 100 kHz nötig, es kann also der Einfluss der Resonanzbreite vernachlässigt werden.

3.5 Pulse-Shaping

Die Hochfrequenz-Komponenten des Versuchsaufbaus sind in Abbildung 3.17 dargestellt. Der obere Zweig mit dem „Pulse-Shaping“ wird in diesem Abschnitt beschrieben. Der untere Empfänger-Zweig ist Gegenstand des folgenden Abschnittes 3.6.

Um das Spektrum des HF-Anregungspulses beeinflussen zu können, wurde im Rahmen der Bachelor-Arbeit von Holger Benjamin Kresse ein HF-Amplituden-Modulator aufgebaut [Kre08]. Durch nacheinandergeschaltete Dämpfungs- und Phasenschiebungs-Glieder wird der Trägerfrequenz eine vorzeichenbehaftete Amplitude aufmoduliert.

Die Baugruppe B147 beinhaltet und erweitert die im Abschnitt 2.4.6 beschriebene Ansteuerung P119A/B der PTS Dekade und eine Kette von HF-Bauteilen. Sie ist zusammengesetzt aus:

- zwei HF-Schalter des Typs ZYSWA-2-50-DR der Firma Mini-Circuits in Serie zur Formung von Rechteckpulsen (Bit 1),
- einem Splitter vom Typ Merrimac PD-20-500 für die Verzögerungsstrecken,
- einer der Trägerfrequenz anpassbaren 180°-Verzögerungsstrecke,
- einem weiteren Schalter des obigen Typs zur Auswahl der 0° oder 180°-Verzögerungsstrecke (Bit 2),
- einem schnell schaltbaren Stufenabschwächer HMC424LH5 der Firma Hitite (Bits 18-23),
- einem langsam schaltbaren Stufenabschwächer Mini-Circuits ZSAT-31R5 mit Speicherregister (Bits 6-11 und Register-Adresse 0) und
- einem von Hand einstellbaren Stufenabschwächer AS-120-B von RLC Electronics.

Die Angaben in den Klammern verweisen auf die Puls-Steuerleitungen für die einzelnen Bauelemente. Die HF-Eigenschaften und Schaltzeiten der Bauteile sind in der oben genannten Bachelor-Arbeit untersucht worden. Darauf aufbauend sollen hier die Steuerungs-Programm Codes für B147 aufgelistet und erläutert werden.

Die Ansteuerung ist kompatibel mit dem Standard-Aufbau aus Abschnitt 2.4.6. So ist es möglich die Pulsformung komplett ungenutzt zu lassen und die Pulsprogramme von anderen Spektrometern unverändert zu nutzen. Durch die Zusatzplatine P158 zu P119 und die Treiber-Platine P147 für die Abschwächer wird die Pulsformung in die bestehende Hardware eingegliedert (siehe Modul-Schaltplan B.1).

Durch die von der PTS-Dekade und dem langsamen Abschwächer gemeinsam genutzte Register-Adresse 0 müssen das „Remote Enable“ Bit und der Abschwächungs-Wert immer gemeinsam gesetzt werden. Typischerweise geschieht dies am Anfang eines Einzelscans einmal mit der Funktion `set_frequency_amplitude`:

```
def set_frequency_amplitude(e, f0=None, attenuation=0):
    # sets the frequency and attenuation
    # typically used at the beginning of an experiment

    remote_enable=0x10
    if f0 is None or f0==0:
        e.set_description("frequency", 0)
        remote_enable=0
    else:
        e.set_description("frequency", f0)
        e.set_frequency(f0,0)
    e.set_description("attenuation", attenuation&63 )

    # writes the register 0
    e.ttl_pulse(1e-6, value=0x8000|((int(attenuation)&63)<<6)|remote_enable)
    e.ttl_pulse(1e-6, value=0x0000|((int(attenuation)&63)<<6)|remote_enable)
```

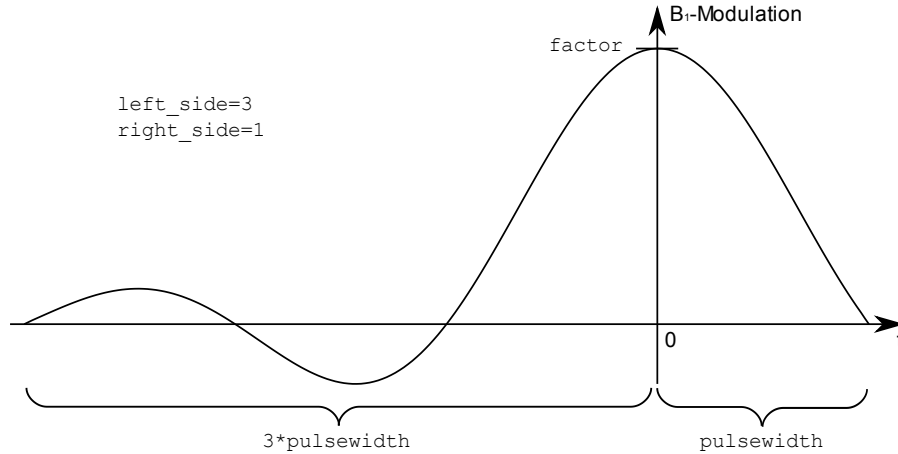


Abbildung 3.18: sinc-Funktion mit Parametrisierung: $(\text{pulsewidth})^{-1}$ entspricht der Breite des Frequenzspektrums. Je mehr Seiten-Maxima/Minima in die Modulation einbezogen werden, desto schärfer werden die Flanken des Spektrums [Kre08].

Ohne diesen Aufruf wird die Abschwächung auf das Minimum gesetzt, da das `magnexgrad_backend` am Anfang des Experimentes nur „Remote Enable“ anschaltet, sobald eine Frequenz im Laufe des Experimentes angegeben wird. Die Trägerfrequenz der PTS-310 wird in den Experimenten dieser Arbeit immer vom Computer aus gesteuert, so ist sie auch in den Skripten dokumentiert.

Nach der Fourier-Transformations-Näherung für NMR-Anregungsprofile (siehe Abschnitt 4.4.2) erzeugt eine sinc-förmige Modulation ein rechteckiges Anregungsprofil. So wird in dieser Arbeit die Hochfrequenz mit Ausschnitten der sinc-Funktion (Bild 3.18) moduliert:

$$\frac{\sin(\pi t / \text{pulsewidth})}{\pi t / \text{pulsewidth}} \cdot \text{factor}$$

mit $t \in [-\text{left_side} \cdot \text{pulsewidth}; \text{right_side} \cdot \text{pulsewidth}]$ (3.5)

Die im Folgenden dargestellte Funktion `sinc_pulse` erstellt einen geformten Puls. Die Zeit-Diskretisierung von 90 ns ist durch die kleinste Zeiteinheit der Pulskarte vorgegeben.

```
pulse_ttl=1<<1
phase180_ttl=1<<2

def sinc_pulse(e, pulsewidth, left_side, right_side, factor, ttls=0):

    # calculate sinc function with steps of 90 ns
    t_array=numpy.arange(0, pulsewidth*(left_side+right_side), 9e-8, dtype="Float32")
    sinc_array=numpy.sinc(t_array/pulsewidth-left_side)*factor # sin(pi*x)/(pi*x)
    del t_array

    # make digital logarithmic steps
```

```

log10_step=-0.5 #attenuation
steps=64.0
sign_array=numpy.sign(sinc_array)
log_sinc_array=numpy.floor(20*numpy.log10(numpy.abs(sinc_array))/log10_step+0.5)

# and clip to number of attenuation steps
log_sinc_array[log_sinc_array<0.0]=0.0

# if the attenuation is too strong, use the switch to suppress output
sign_array[log_sinc_array>=steps]=0
log_sinc_array[log_sinc_array>=steps]=steps-1

# now, create the bit pattern
bit_pattern=(numpy.array(log_sinc_array, dtype="Int32")&63)<<18
bit_pattern[sign_array==-1]|=phase180_ttl
bit_pattern[sign_array!=0]|=pulse_ttl

del sign_array, log_sinc_array

# join repeated equal ttl states
last_bit_pattern=bit_pattern[0]
bit_pattern_len=1
i=1
while i<bit_pattern.shape[0]:
    if last_bit_pattern!=bit_pattern[i]:
        e.ttl_pulse(90e-9*bit_pattern_len, value=last_bit_pattern|ttls)
        last_bit_pattern=bit_pattern[i]
        bit_pattern_len=1
    else:
        bit_pattern_len+=1
    i+=1
# skip trailing zeros
if (last_bit_pattern & pulse_ttl):
    e.ttl_pulse(90e-9*bit_pattern_len, value=last_bit_pattern|ttls)

```

Ein sinc mit dem Hauptmaximum und zwei vorlaufenden „Sidelobes“ der Gesamtlänge von 400 μs wird durch den Aufruf `sinc_pulse(100e-6, 3, 1)` erhalten. Die logarithmische Abstufung in 0,5 dB Schritten führt zu einer Diskretisierung der einstellbaren Amplituden. Wird die höchstmögliche Abschwächung überschritten, so schaltet der Pulsschalter das Träger-Signal ganz ab. Am Ende eines geformten Pulses werden solche Zustände ausgelassen, da sie nicht mehr zur Pulsform beitragen. Die Simulationen aus Abschnitt 5.1.1 nutzen die gleiche Diskretisierungsfunktion, um abschnittsweise konstante Drehmatrizen für die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung zu berechnen.

Durch den linearen Skalierungs-Faktor **factor** ist es möglich, die logarithmischen Abschwächungsstufen für eine feinstufige lineare Amplituden-Einstellung zu nutzen. Dadurch dass dieser Parameter auf alle aus logarithmischen Stufen zusammengesetzten Abschwächungen wirkt, entspricht die über die gesamte Pulsform gemittelte Wirkung sehr exakt der gewünschten linearen Abschwächung, solange **factor** nicht kleiner als 0,1 ist. Dieser Mechanismus der B_1 -Feldbeeinflussung wurde für die Messungen in Abschnitt 5.3.2 intensiv genutzt.

Werden an Gradienten-Magneten traditionell sehr leistungsstarke Sender für Mikrosekunden-Pulse im Kilowatt-Bereich eingesetzt, so werden für die hier untersuchten Anregungsschichten von wenigen Mikrometern 40 Watt-Pulse von einigen 100 μs Dauer benötigt.

3.6 Empfänger

Der Richtkoppler in Abbildung 3.17 trennt den Senderzweig (oben) vom Empfängerzweig (unten). Die starke Sendeleistung wird in den Probenkopf geleitet und die Vorverstärker werden geschützt. Nur das schwache NMR-Signal gelangt in den Empfängerzweig. Ähnlich zu dem Standard-Spektrometer-Aufbau aus Abschnitt 2.4.2 wird das HF-NMR-Signal mit zwei breitbandigen Vorverstärkern (Miteq AU-1114-BNC (30dB), MTS TVV-678-BNC (35dB)) verstärkt und durch eine schmalbandige Quadratur-Detektion in den Frequenz-Bereich unter 2,5 MHz heruntergesehen, um dann von der ADC-Karte aufgenommen zu werden. Die Funktionsweise des Richtkopplers wie des Quadraturdetektors ist ausführlich beschrieben in [FR81].

Eine intensive Beschäftigung mit dem NMR-Empfänger war aus drei Gründen nötig:

- Bei der genauen Analyse der Wirkung von HF-Pulsen im Gradienten spielt die Form der FIDs und Echos eine wichtige Rolle (siehe 5.1.2).
- Die Detektion von kleinen Signalen erfordert das Aufspüren von Störeinflüssen und somit eine optimale Funktion des Empfängers.
- Der Aufbau des Deuteronen-Spektrometers zur Messung von Pake-Spektren von ± 100 kHz stellte höhere Anforderungen an den Empfänger als je zuvor [LRGR07].

Zum Test der frequenzabhängigen Eigenschaften wurde eine PTS-Dekade mit fester Frequenz als Referenz (hier 160 MHz) verwandt und ein Testsignal mit einer weiteren frequenzgesteuerten PTS-Dekade in den Empfängerzweig eingespeist. Aus den Daten der ADC-Karte wurden die Amplituden und Phasendifferenz der beiden Ausgänge automatisiert errechnet.

Der Eigenbau-Quadraturdetektor, wie er 2006 vorgefunden wurde, war nicht verwendbar, da die Amplitude der Zwischenfrequenz sehr stark von der Frequenzdifferenz abhing. Die durch Dr. Alexei Privalov verbesserte Version wurde mit Mischern des Typs Merrimac DMF-2A-250 ausgestattet. Die Zwischenfrequenz-Signale werden durch zwei 2 MHz Bandpässe (Mini-Circuits PLP 1.9) von den HF-Signalen getrennt. Die 90°-Phasenverschiebung zwischen „Real“ und „Imaginär“-Kanal geschieht durch Miteq Hyb-1-300-6. Nach den Verbesserungen wurde die ebene Frequenz-Charakteristik, wie in Abbildung 3.19 dargestellt, erzielt.

Außerdem wurde die Eingangsimpedanz des in vielen Spektrometern nachfolgenden 18 dB-NF-Verstärkers und Butterworth-Tiefpasses mit 50 Ω an die Anforderungen des Quadraturdetektor-Ausgangs angepasst.

Durch Vergleiche der Signal-zu-Rausch-Verhältnisse eines Experimentes mit schwachem NMR Signal, das 1024 mal akkumuliert wurde, wurde der Empfangszweig weiter optimiert: Der direkte Anschluss der ADC-Karte mit interner 50 Ω

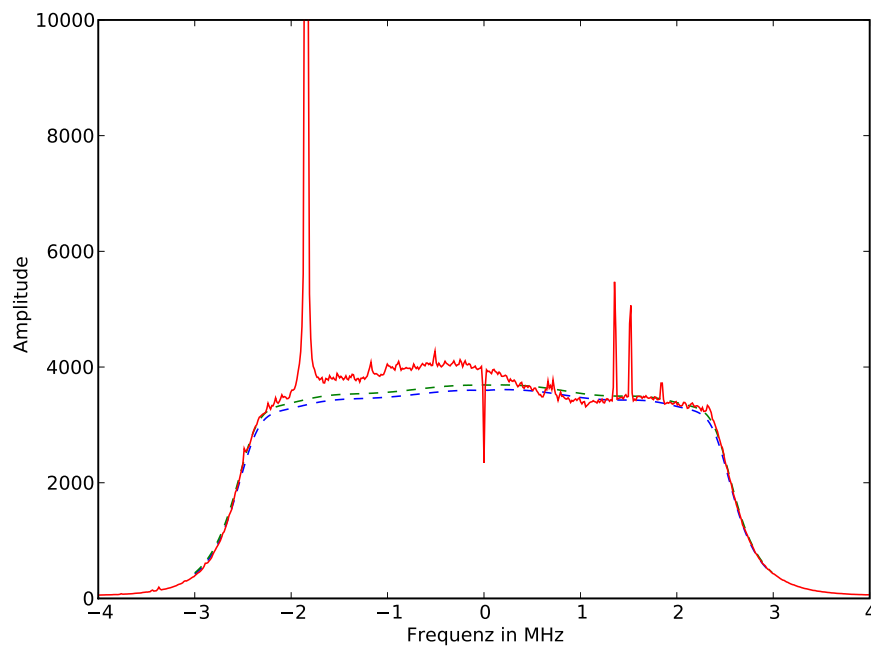


Abbildung 3.19: Frequenz-Charakteristik und Rausch-Spektrum des Empfängerzweiges. Die gestrichelten Linien sind die frequenzabhängigen Zwischenfrequenz-Amplituden des Real- und Imaginär-Kanals aufgenommen mit einer weiteren PTS Dekade als Frequenzstandard. Die Abweichung von 90° Phasenverschiebung zwischen beiden Kanälen beträgt maximal 2° .

Die durchgezogene Linie ist das Spektrum des Rauschens aus den Grundlinien-Daten während eines NMR Experiments bei 161,842 MHz. Die große Linie bei -1,84 MHz (Spitzenwert 42000) entsteht durch die Störstrahlung der PTS Dekade bei 160 MHz, die zwei Linien auf der rechten Seite sind unidentifizierte Störungen.

Terminierung an den Quadratur-Detektor erwies sich als vorteilhafter gegenüber der Verwendung des NF-Verstärkers. Dies ist bemerkenswert, da die gemittelten Signale ohne Verstärker lediglich eine Dynamik von 6,0 Bit im Messbereich 0,2 V haben – anstatt 9,7 Bit im Messbereich 1 V mit NF-Verstärker.

Um die Störeinflüsse durch das Gesamtsystem Probenkopf, Sender, Vorverstärker und Quadratur-Detektor während der Signalaufnahme zu überwachen, bietet es sich an, die Rausch-Daten der Grundlinien spektral zu analysieren: Mit dem folgenden Code wird mit der komplexen Fourier-Transformation das Rausch-Spektrum aus den Einzelaufnahmen berechnet und deren Absolutwerte akkumuliert.

```
import numpy
background=timesignal+0.0
# cut the background samples
background.y[0]=background.y[0][-fft_len:]
background.y[0]=background.y[0].mean()
background.y[1]=background.y[1][-fft_len:]
background.y[1]=background.y[1].mean()
background.x=numpy.arange(fft_len,dtype="Float32")/background.get_sampling_rate()
background.index=[(0,fft_len)]
fftsignal=FFT(background)
fftsignal.hanning_window()
background_fft=fftsignal.abs_fft()
data["background_fft"]=background_fft
if "background_fft_accu" not in data:
    background_accu=Accumulation(error=True);
else:
    background_accu=data["background_fft_accu"]
background_accu+=background_fft
data["background_fft_accu"]=background_accu
```

Das Rausch-Spektrum ist unter dem Namen „background fft accu“ während der laufenden Messung abrufbar, um Störungen frühzeitig zu erkennen. Die Anzahl der Datenpunkte `fft_len` wird so gewählt, dass deren Primfaktorzerlegung nur aus 2 und 3 besteht und möglichst viele Datenpunkte der Grundlinie umfasst. Dieses Vorgehen ermöglicht sowohl eine effektive Fast-Fourier-Transformation, wie auch eine weitgehende Ausnutzung der Daten [PTVF07]. Das Modul `DaFFT` für die komfortable Fourier-Transformation unter DAMARIS ist von Markus Rosenthiel während seiner Diplomarbeit entwickelt worden [Ros06].

In Abbildung 3.19 ist das Ergebnis von 4800 ausgewerteten Grundlinien einer NMR-Messung bei 161,842 MHz dargestellt. Die ausgemessene Frequenz-Charakteristik ist in der Höhe passend skaliert und stimmt weitgehend mit dem Rausch-Spektrum überein. Die große Linie bei -1,84 MHz ist zurückzuführen auf starke Störsignale aus der PTS Dekade bei exakt 160 MHz. Das höhere Rauschniveau auf der linken Hälfte ist durch den Schwingkreis im Probenkopf verursacht. Seine leicht versetzte Resonanz-Frequenz ist gut zu sehen. Dass dieser zusätzliche Anteil jedoch kleiner als gesamte Plateau ist, deutet darauf hin, dass der größte Teil des Rauschens nicht aus dem Probenkopf stammt.

Kapitel 4

Theorie

Erwin L. Hahn beschrieb 1950 in seinem berühmten Artikel [Hah50] „Echo“-Signale des NMR Systems, welche durch zwei oder mehr kurze Hochfrequenz-Pulses (HF Pulse) entstehen (Abbildung 4.1). Durch die Anwendung von HF-Pulsen wurde es im Gegensatz zur bis dahin üblichen „Continuous-Wave“ (CW) Technik möglich, Resonanz-Phänomene –sogenannte Free Induction Decays (FIDs)– direkt nach dem Puls zu messen und die Zerfallskonstante T_2^* des Signals zu bestimmen, anstatt diese aus der Linienform von CW-Experimenten zu errechnen. Die Frequenz-Verteilung der Larmor-Frequenzen, Zustands-Lebensdauern und Magnetfeld-Inhomogenitäten ließen sich aus der Form des FID bestimmen.

Die Totzeit, d.h. die Dauer des Wechsels zwischen Sende- und Aufnahme-Modus, macht es unmöglich, den Anfang des Signals zu messen. Die Erzeugung von Echos verschiebt das Antwortsignal aus der Totzeit heraus (vgl. Abb. 4.1). Es hat sich gezeigt, dass die Abnahme der Echoamplituden gut zur Messung von T_2 geeignet ist, da es die Signalabschwächung durch Magnetfeldinhomogenitäten unterdrückt. Erstmals wurde Diffusion durch NMR beobachtbar.

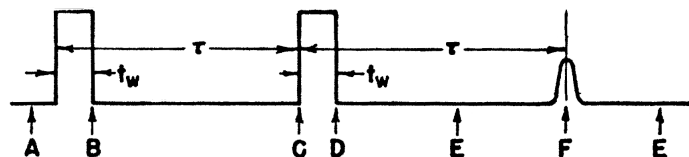


Abbildung 4.1: Zeichnung der HF-Pulse der Länge t_w und dem Abstand τ , die ein „Figure-8-Echo“ zur Zeit 2τ bilden, von E. Hahn [Hah50].

Einige Jahre später wurden Echo-Methoden eigens für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten entwickelt und eingesetzt [CP54, ST65, Gei98]. Die molekulare Zufallsbewegung der Selbstdiffusion führt während der Echo-Pulssequenz zu einem Verlust der festen Phasenbeziehungen zwischen den Kernspins, so dass das Echo abgeschwächt wird.

Starke Gradienten erzeugen eine breite Feldverteilung innerhalb einer Probe, es ist so nicht mehr möglich, mit einem Hochfrequenz-Puls in der ganzen Substanzmenge die Resonanzbedingung zu treffen, da das Frequenz-Spektrum durch die Pulslänge beschränkt ist. Es entsteht eine um so dünnere Anregungsschicht, je länger der Puls ist (siehe Abschnitt 3.1).

Im Gegensatz zu den aus der Literatur bekannten Diffusometrie-Experimenten untersucht diese Arbeit die Auswirkung des Heraus- bzw. Hereindiffundierens von Teilchen aus der Anregungsschicht bzw. in sie. Um schichtselektive Experimente auszuführen, bedarf es Pulsen, die die gleiche Region in der Probe anregen. Dazu müssen Frequenz und Länge der Pulse einer Sequenz übereinstimmen. Eine Untersuchung des Einflusses der Diffusion auf das mittels Saturation-Recovery beobachtbare longitudinale Relaxationsverhalten in der Schicht wurde 2004 durchgeführt [NWN04].

Ziel dieser Arbeit ist es, die schichtselektiven Experimente mit periodischen Anregungen durchzuführen, einem Szenario, das der Magnetresonanz-Tomographie (MRT) und insbesondere der NMR-Mikroskopie ähnlich ist (siehe Kapitel 1). Zunächst wurden Echos, wie in Gradientenfeldern zur Detektion üblich, verwandt. Jedoch ließ die Diffusions-Abschwächung während der langen Puls- und Echo-Zeiten das Signal unmessbar klein werden. Aber die Frequenzbandbreite wurde bei einer hinreichend dünnen Anregungsschicht in einem starken Gradienten so gering, dass die FIDs nun langsam genug abfielen, um nach der Totzeit messbar zu sein; so wurden in dieser Dissertation vor allem FID-Höhen gemessen. Die Messung von FIDs in starken Gradienten war unerwartet, da bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Schichtdicken bis hinunter zu $3,2\,\mu\text{m}$ werden erzeugt und die Nebenmaxima, die im Profil einer durch Rechteckpulse erzeugten Schicht auftreten, werden durch HF-Amplitudenmodulation unterdrückt. Die Breite und Form der Anregungsschicht wurde zunächst, wie für die Tomographie üblich, aus der Fourier-Transformierten abgeleitet [VD96]. Jedoch stimmte die Auswertung der Experimente nicht mit den erwarteten Diffusionskonstanten überein. Erst die exakte Berechnung der Wirkung der HF-Pulse durch die Bloch-Torrey-Gleichung liefert Ergebnisse, die die Messwerte realistisch beschrieben. Dieses Kapitel legt die Grundlagen für die Simulationen und deren Überprüfung anhand von Experimenten. Diese und deren Vergleiche mit den Simulationen sind Gegenstand von Kapitel 5.

4.1 Grundlagen

4.1.1 Kernmagnetische Resonanz

Atomkerne besitzen einen Gesamt-Drehimpuls, der sich aus den Drehimpulsen der Kernbausteine Proton und Neutron – jeweils Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen – und deren Bahndrehimpulsen ergibt. Aus der kernspezifischen Konfiguration der Nukleonen entsteht zusammen mit dem Gesamt-Drehimpuls ein magnetisches Moment. Allgemein hat das magnetische Moment ein festes kernspezifisches Verhältnis zum Drehimpuls. Der Gesamt-Drehimpuls I des Kerns ist wiederum eine Quantenzahl, welche der Drehimpuls-z-Komponente in einen Wertebereich von $-I$ bis $+I$ in ganzen Schritten erlaubt. Die mit einem Dipol-Übergang verbundene Frequenz wird Larmor-Frequenz genannt. Sie ist proportional zum Magnetfeld, die Proportionalitätskonstante wird gyromagnetisches Verhältnis genannt.

Für ^1H -Kerne mit $I = \frac{1}{2}$ gibt es nur zwei Zustände, das gyromagnetische Verhältnis γ ist [COD06]:

$$\gamma = 2,675222099 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}/\text{T} \pm 0,7 \text{ s}^{-1}/\text{T} \quad \text{für } ^1\text{H}$$

Für die NMR-Theorie wird γ immer in Kreisfrequenz-Einheiten angegeben. Im Labor-Alltag werden Frequenzen bevorzugt: $\frac{\gamma}{2\pi} = 42,6 \text{ MHz/T}$. Die Larmor-Frequenzen sind typischerweise im (UKW)Radiofrequenz¹-Band bzw. Meterwellen-Bereich. „Protonen“ bezeichnen in der NMR-Umgangssprache oft ausschließlich die Kerne der ^1H -Atome — dabei wird unterschlagen, dass alle anderen Atomkerne auch Protonen beinhalten.

Da die Kerne in den Atomen einen großen Abstand zueinander haben, überlappen im Gegensatz zu den Elektronen ihre Wellenfunktionen nicht; so sind sie nicht dem Austauschprinzip unterworfen und sind in guter Näherung ungestört.

Die magnetischen Momente der einzelnen Atomkerne haben in einem externen Magnetfeld eine orientierungsabhängige Energie. Im thermischen Gleichgewicht wird sich entsprechend der Boltzmann-Verteilung eine kleine Besetzungsdifferenz der Magnetisierung ergeben. Der Boltzmann-Faktor ist $\mathbb{B} = \frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T}$ und hat damit bei Raumtemperatur für ^1H -Kerne in einem 10 T Feld und 300 K einen Wert von $68 \cdot 10^{-6}$. Durch lineare Näherung der Exponential-Funktion für hohe Temperaturen kann die makroskopische Magnetisierung abgeschätzt werden als:

$$M_{eq} = \mu_0 \underbrace{\frac{\hbar\gamma}{2}}_{\text{Einzelspin}} \underbrace{\frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T}}_{\text{Boltzmann-Faktor } \mathbb{B}} \frac{n}{2} = \chi B_0 \quad \text{mit } n \text{ als Protonendichte.} \quad (4.1)$$

Es ergibt sich der Kern-Paramagnetismus mit einem Curie-Gesetz von $\chi = \frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma^2 n}{4k_B T}$ für die Suszeptibilität.

¹Radio Darmstadt über terrestrisches UKW: 103,4 MHz entspricht 2,429 T [Rad]

Jedoch werden Übergänge in Kernspin-Systemen nicht spontan verlaufen, da die Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission von 10^{-25} s^{-1} (entspricht $3 \cdot 10^{17}$ Jahren) (^1H , 0,75 T aus [Abr96], Kapitel 8.I) sehr gering ist. Es bedarf also anderer Mechanismen, die Übergänge zu induzieren, die Abschnitt 4.2 behandelt werden.

Wie in der Tomographie üblich werden in der vorliegenden Arbeit nur ^1H -Kerne – also Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen – betrachtet. ^1H hat das höchste gyromagnetische Moment der stabilen Atomkerne. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz durch Abschirmung des Kerns durch die Elektronenhülle (chemische Verschiebung) ist selten größer als 12 ppm [Lev08]. Die folgende Beschreibung der Dynamik eines Ensembles von Kernspins orientiert sich weitgehend an [Lev08], Kapitel 11 und folgende.

Die Schrödinger-Gleichung beschreibt die Zeitentwicklung des reinen quantenmechanischen Zustandes.

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = -i\hat{\mathcal{H}} |\psi\rangle \quad (4.2)$$

Im zeitlich konstanten externen Magnetfeld wirkt der Zeeman-Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}_z$:

$$\hat{\mathcal{H}}_z = -\gamma B_0 \hat{I}_z \quad (4.3)$$

Eigenzustände sind als Lösung der Eigenwert-Gleichung $\mathcal{H}_z |\psi\rangle = \omega_\psi |\psi\rangle$ definiert. Die Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung in dieser Formulierung sind Kreisfrequenzen ω_ψ . Für ein isoliertes Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen gibt es zwei Eigenzustände mit den Spin-Quantenzahlen $m = \pm\frac{1}{2}$, die im folgenden mit $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ bezeichnet werden. Deren Eigenwerte sind $\pm\frac{1}{2}\gamma B_0$ und die Energiedifferenz ist entsprechend $\hbar\gamma B_0$.

Superpositionen der Eigenzustände ergeben die reinen Zustände eines Teilchens:

$$|\psi\rangle = c_\alpha |\alpha\rangle + c_\beta |\beta\rangle, \text{ mit } c_\alpha c_\alpha^* + c_\beta c_\beta^* = 1 \quad (4.4)$$

Unter einem Ensemble versteht man das Gemisch verschiedener Gruppen von Teilchen mit jeweils gleichem reinen Zustand $|\psi_i\rangle = c_{\alpha,i} |\alpha\rangle + c_{\beta,i} |\beta\rangle$. Im Gegensatz zu den reinen Zuständen eines einzelnen Teilchen wird ein Ensemble von Teilchen mit einem Dichteoperator ρ beschrieben:

$$\hat{\rho} = \overline{|\psi\rangle\langle\psi|} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \text{ mit } p_i \geq 0 \text{ und } \sum_i p_i = 1 \quad (4.5)$$

Eine Linie über den Ausdrücken bezeichnet die Mittelung über das gesamte Ensemble. Die Anteile p_i dieser Gruppen können nicht direkt mit $c_{\alpha,i}$ und $c_{\beta,i}$ verrechnet werden, da die quantenmechanischen Superposition der Eigenzustände anderer Natur sind, als eine Mischung verschiedener Teilchen in reinem Zustand.

Für die Basis aus den Zeeman-Eigenzuständen α und β des Spin-1/2-Systems ist der Dichteoperator eine 2×2 -Matrix:

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha} & \rho_{+} \\ \rho_{-} & \rho_{\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{c_{\alpha}c_{\alpha}^{*}} & \overline{c_{\alpha}c_{\beta}^{*}} \\ \overline{c_{\beta}c_{\alpha}^{*}} & \overline{c_{\beta}c_{\beta}^{*}} \end{pmatrix} \text{ mit } \overline{c_{\alpha}c_{\beta}^{*}} = \sum_i p_i c_{\alpha,i} c_{\beta,i}^{*} \text{ usw. } \dots \quad (4.6)$$

ρ ist selbst-adjungiert, die Diagonale ist also real, die anderen Elemente können komplex sein. Die Matrix ist so beschaffen, dass der Erwartungswert für eine Observable \hat{Q} durch

$$\langle \hat{Q} \rangle = \text{Spur}(\hat{\rho}\hat{Q}) \quad (4.7)$$

errechnet werden kann. Der Erwartungswert ist also ein Mittelwert über die einzelnen gemischten Zustände des Ensembles. Die Diagonal-Elemente sind die Populationen der reinen Zustände, konsequenterweise ist $\text{Spur}(\rho) = 1$.

Für Spin-1/2-Teilchen besteht die Matrix aus Gleichung 4.6 aus vier Elementen, die jedoch nicht völlig unabhängig voneinander sind: Die Diagonalelemente sind nicht komplex und die Summe ist 1. Die Elemente auf der Nebendiagonalen sind komplex und es gilt $\rho_{-} = \rho_{+}^{*}$: Diese werden Kohärenzen genannt. Damit reichen drei reelle Zahlen aus, um diese Matrix zu parametrisieren.

Der Erwartungswert für \hat{I}_z ergibt sich als $\frac{1}{2}(\rho_{\alpha} - \rho_{\beta})$. Im thermischen Gleichgewicht ist er nach Gleichung 4.1:

$$\rho_{\alpha} - \rho_{\beta} \approx \frac{\hbar\gamma B_0}{2k_B T} = \frac{\mathbb{B}}{2} \quad (4.8)$$

Mit den Pauli-Matrizen für Spin-1/2 Teilchen erhält man für die Observablen der Drehimpuls-Operatoren \hat{I}_x , \hat{I}_y und \hat{I}_z ²:

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{4}{\mathbb{B}} \Re\{\rho_{-}\} = \frac{4}{\mathbb{B}} \langle \hat{I}_x \rangle \\ M_y &= \frac{4}{\mathbb{B}} \Im\{\rho_{-}\} = \frac{4}{\mathbb{B}} \langle \hat{I}_y \rangle \\ M_z &= \frac{2}{\mathbb{B}} (\rho_{\alpha} - \rho_{\beta}) = \frac{4}{\mathbb{B}} \langle \hat{I}_z \rangle \end{aligned} \quad (4.9)$$

Die Proportionalitätskonstante ist in allen drei Zeilen so gewählt, dass M_z im thermischen Gleichgewicht 1 ist und M_x, M_y, M_z zwischen -1 und 1 (jeweils einschließlich) liegen. Nun kann der Dichteoperator in Abhängigkeit der Parameter M_x, M_y und M_z ausgedrückt werden als

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \hat{1} + \frac{1}{2} \mathbb{B} (M_x \hat{I}_x + M_y \hat{I}_y + M_z \hat{I}_z). \quad (4.10)$$

² \Re ist der Realteil und \Im der Imaginärteil einer komplexen Zahl

4.1.2 Bloch-Gleichung

Die Wirkung einer Hochfrequenz(HF)-Einstrahlung auf ein Spin-1/2-Ensemble lässt in einem mit ω_{ref} rotierendes Koordinaten-System als Bezugssystem beschreiben. Durch den Koordinatensystem-Wechsel wird die Wirkung eines statischen Magnetfeldes der Stärke $B_{ref} = \omega_{ref}/\gamma$ ausgeblendet und der Hamilton-Operator wird zu

$$\hat{H} = -\Omega_0 \hat{I}_z \text{ mit } \Omega_0 = \omega_0 - \omega_{ref} \quad (4.11)$$

Die Dichtematrix transformiert sich im rotierenden Koordinatensystem zu:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_\alpha &= \rho_\alpha \\ \tilde{\rho}_\beta &= \rho_\beta \\ \tilde{\rho}_- &= \rho_- \exp(-i\Omega_0 t) \\ \tilde{\rho}_+ &= \rho_+ \exp(+i\Omega_0 t) \end{aligned}$$

Wenn das rotierende Koordinaten-System die gleiche Rotationsfrequenz wie die Larmor-Frequenz hat, so sind die Kohärenzen zeitlich konstant.

Eine HF-Spule umschließt die Probe. Durch sie kann ein HF-Feld der Stärke B_1 auf die Kernspins in der Probe wirken. Die Frequenz des rotierenden Koordinaten-Systems ω_{ref} wird gleich der Frequenz des HF-Pulses gewählt und ihr Magnetfeld habe nur eine Komponente in x-Richtung: Die Schwingung hat eine Phasenlage ϕ :

$$\mathcal{H}_{RF}(t) = 2\gamma B_1 \cos(\omega_{ref}t + \phi) \hat{I}_x \quad (4.12)$$

Um ins rotierende Koordinatensystem zu wechseln wird das RF-Feld dargestellt als zwei zirkulär polarisierte Komponenten, welche entgegengesetzte Drehrichtungen haben. Diese Zerlegung macht es notwendig, im Laborsystem die doppelte HF-Amplitude B_1 zu wählen [Lev97]. Die entgegengesetzt zur Larmor-Frequenz ω_0 rotierende Komponente kann in guter Näherung vernachlässigt werden, solange das statische Feld wesentlich stärker als das RF-Feld ist. Die Fehlerkorrektur dieser Näherung wird Bloch-Siebert-Verschiebung genannt.

Für die magnetische Komponente des HF-Felds ergibt sich so ein Vektor, der im rotierenden Koordinatensystem statisch ist³. Der Gesamt-Hamilton-Operator wird zu

$$\hat{\mathcal{H}}_{RF,z} = -\Omega_0 \hat{I}_z - \omega_x \hat{I}_x - \omega_y \hat{I}_y \text{ mit } \omega_x = \gamma B_1 \cos \phi \text{ und } \omega_y = \gamma B_1 \sin \phi \quad (4.13)$$

Diese Festlegung ist für die Simulationen dieser Arbeit zweckmäßig, da die HF-Feldstärke an jeder Stelle der Probe gleich stark, das statische Magnetfeld durch den statischen Feldgradienten jedoch an jeder Stelle verschieden ist. Im Folgenden wird die Tilde für das rotierende Koordinaten-System weggelassen.

³Eine intensive Diskussion der Vorzeichen von ω_x und ω_y findet sich in [Lev97].

Mit der Liouville-Gleichung soll im folgenden untersucht werden, wie sich die Dichtematrix unter der Einwirkung des statischen Magnetfeldes und der HF-Pulse verhält. Die Liouville-von Neumann-Gleichung beschreibt die Dynamik der Dichte-Operatoren:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -i[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}] \quad (4.14)$$

Die parametrisierte Darstellung für ρ aus Gleichung 4.10 und $\hat{\mathcal{H}}_{RF}$ können nun in die Liouville Gleichung eingesetzt werden:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \hat{1} + \frac{1}{2} \mathbb{B}(M_x \hat{I}_x + M_y \hat{I}_y + M_z \hat{I}_z) \right) \\ &= -i \left[-\Omega_0 \hat{I}_z - \omega_x \hat{I}_x - \omega_y \hat{I}_y \quad , \quad \frac{1}{2} \hat{1} + \frac{1}{2} \mathbb{B}(M_x \hat{I}_x + M_y \hat{I}_y + M_z \hat{I}_z) \right] \end{aligned}$$

Durch Beseitigung von $\hat{1}$ und Kürzen von $\frac{1}{2} \mathbb{B}$ lässt sich die Gleichung vereinfachen und unter Ausnutzung der allgemeinen Drehimpulsregel $[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hat{I}_z$ ausrechnen.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (M_x \hat{I}_x + M_y \hat{I}_y + M_z \hat{I}_z) \\ &= i \left[\Omega_0 \hat{I}_z + \omega_x \hat{I}_x + \omega_y \hat{I}_y \quad , \quad M_x \hat{I}_x + M_y \hat{I}_y + M_z \hat{I}_z \right] \\ &= -\Omega_0 M_x \hat{I}_y + \Omega_0 M_y \hat{I}_x - \omega_x M_y \hat{I}_z + \omega_x M_z \hat{I}_y + \omega_y M_x \hat{I}_z - \omega_y M_z \hat{I}_x \end{aligned}$$

Das Ergebnis kann in Matrix-Form dargestellt werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_0 & -\omega_y \\ -\Omega_0 & 0 & \omega_x \\ \omega_y & -\omega_x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} \quad (4.15)$$

Diese partielle Differentialgleichung entspricht einer Bloch-Gleichung ohne Relaxationsterme. Sie beschreibt die Präzession des makroskopischen Magnetisierungsvektors \mathbf{M} um ein Magnetfeld $\mathbf{B} = \gamma^{-1}(\omega_x, \omega_y, \Omega_0)$, zusammengesetzt aus einem Magnetfeld entlang der z-Achse, und der Feldstärke der HF-Einstrahlung mit der Frequenz des rotierenden Koordinatensystems. Die Drehung von \mathbf{M} um diesen Vektor liegt der Simulation der HF-Pulse dieser Arbeit zu Grunde (siehe Abschnitt 4.5).

Ohne eine Magnetfeldkomponente in z-Richtung wirkt nur das HF-Feld mit der Feldstärke B_1 . Der Drehwinkel α ist proportional zur Zeit Δt und B_1 :

$$\alpha = \Delta t \gamma B_1 \quad (4.16)$$

Dieser Winkel ist die NMR-übliche Bezeichnung für HF-Pulse einer bestimmten Länge.

Eine Drehung ändert jedoch den Betrag des Magnetisierungsvektors nicht. Die bisher abgeleitete Gleichung beschreibt also nicht den Aufbau longitudinaler

Magnetisierung oder den Zerfall von transversaler Magnetisierung. Diese Prozesse können in Analogie zu Newtons Abkühlungsgesetz mit einer Ratengleichung beschrieben werden [Vog95]:

$$\frac{dx}{dt} = c(x_0 - x) \text{ mit } c > 0$$

Diese Differentialgleichung gibt den Verlauf des Angleichs an den Zustand x_0 an, die Geschwindigkeit der Annäherung wird durch c bestimmt. c wird Relaxationsrate genannt, der Kehrwert ist die Relaxationszeit.

Oft beobachtet man für den Zerfall der Kohärenzen eine andere Zeitkonstante (T_2) als für die longitudinale Magnetisierung bei der Rückkehr zur Gleichgewichtsmagnetisierung (T_1). Die Bloch-Gleichung mit Relaxationstermen lautet:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} + \begin{pmatrix} -M_x/T_2 \\ -M_y/T_2 \\ (1 - M_z)/T_1 \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

Die Relaxationsmechanismen in Flüssigkeit werden im nächsten Abschnitt behandelt.

4.2 Relaxation

Diese Arbeit betrachtet die Relaxationszeit als eine Materialeigenschaft, die in die Bloch-Gleichung eingeht. Hier sollen kurz wesentliche Eigenschaften niederviskoser Flüssigkeiten dargestellt werden. Im vorigen Abschnitt wurden phänomenologisch Relaxationszeiten eingeführt, um die Rückkehr ins thermische Gleichgewicht bzw. die Abnahme der Kohärenzen zu beschreiben.

Wie in Abschnitt 4.1.1 dargelegt ist die Larmor-Frequenz für spontane Emission zum Energie-Austausch zu gering. Erst die durch statistisch fluktuierende elektromagnetische Felder verursachte induzierte Emission ermöglicht Übergänge in der Dichtematrix. Um die Stärke der Fluktuationen für bestimmte Frequenzen zu bestimmen, wird das Frequenzspektrum der Bewegung genutzt. Für eine Funktion F der fluktuierende Bewegung ist die Autokorrelationsfunktion definiert als:

$$G(\tau) = \overline{F(t)F^*(t + \tau)} \quad (4.18)$$

Das Spektrum der Fluktuationen ergibt sich nach dem Wiener-Khinchin Theorem durch die Fourier-Transformation von G [van08]:

$$j(\omega) = \int_0^\infty G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (4.19)$$

In Flüssigkeiten wechselt die Größe der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Spins durch molekulare Bewegung und Rotation sehr schnell. Durch diese

Fluktuationen werden die Übergänge in der Dichte-Matrix erzeugt. Dazu wird die Wechselwirkung dargestellt aus einer Summe von Spinoperatoren $\mathcal{O}^{(i)}$ und fluktuierenden Funktionen $F^{(i)}$:

$$\mathcal{H}_{\text{DD}} = \sum_{-2}^2 F^{(i)} \mathcal{O}^{(i)} \text{ mit } F^{(i)} = F^{(-i)*} \quad (4.20)$$

Blombergen, Purcell und Pound berechneten über diesen Ansatz die Relaxationsraten abhängig von den spektralen Dichten $J^{(i)}$:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 (J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega)) \quad (4.21)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{4}{3} \gamma^4 \hbar^2 \left(\frac{3}{8} J^{(0)}(0) + \frac{15}{4} J^{(1)}(\omega) + \frac{3}{8} J^{(2)}(2\omega) \right) \quad (4.22)$$

Dieser Zusammenhang ermöglicht es mit NMR-Relaxometrie die molekulare Dynamik zu untersuchen [BPP48].

Ist die Korrelationszeit τ_c sehr kurz gegenüber der inversen Larmor-Frequenz (also $\omega_L \tau \ll 1$), so werden die Spektralen Dichten unabhängig von ω und haben feste Verhältnisse:

$$J^{(0)} : J^{(1)} : J^{(2)} = 6 : 1 : 4 \quad (4.23)$$

Daraus ergibt sich, dass in diesem Fall die transversale und longitudinale Relaxationsrate gleich sind.

Die Relaxationsrate durch Rotation mit b als Abstand zwischen zwei ^1H im Molekül und τ_c als Korrelationszeit ist

$$(1/T_1)_{\text{rot}} = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{b^6} \tau_c. \quad (4.24)$$

Die Translations-Bewegung führt zu

$$(1/T_1)_{\text{trans}} = \frac{\pi}{5} \frac{N \gamma^4 \hbar^2}{a D} \quad (4.25)$$

mit a als Molekül-Radius, N als Spin-Dichte und D als Diffusionskonstante. Beide Relaxationsraten zusammen ergeben T_1 einer Flüssigkeit ([Abr96] Kapitel 8.III.A):

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{rot}} + \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{trans}} = \frac{1}{T_1} = \left(\frac{a}{b} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{3 D b^4} \left(1 + \frac{3\pi}{5} \frac{N b^6}{a^3} \right) \quad (4.26)$$

Bei Wasser ist der Translations-Anteil etwa ein Drittel kleiner als der Anteil der Rotation. Bei einer Temperatur von 25 °C beträgt die Relaxationszeit von reinem, entgasten Wasser 3,37 s und die Diffusionskonstante ist $2,30 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [HHS00, SC58].

Die Diffusionskonstante D ändert sich im Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C um einen Faktor 8, die Dichte hingegen nur um 4%. Damit können alle anderen Terme im rechten Teil der Gleichung 4.26 als konstant betrachtet werden. Das Verhältnis von D/T_1 ist also auch temperaturunabhängig [SC58]. Dieser Sachverhalt wird bei der Deutung der temperaturabhängigen Experimente in Kapitel 5 eine wichtige Rolle spielen.

Gelöste paramagnetische Ionen wechselwirken auch mit den ^1H -Spins [Blo57]. Durch das viel höhere gyromagnetische Moment der Elektronen hat eine paramagnetische Verunreinigung des Wassers großen Einfluss auf die Relaxation. Wasser technischer Reinheit (durch Destillation oder Ionentauscher) muss durch Abkochen von gelöstem Sauerstoff befreit sein, um mit der Literatur vergleichbare T_1 -Werte aufzuweisen [SC58].

Die Wand des Probengefäßes kann ebenfalls durch eingelagerte paramagnetische Ionen zur Relaxation beitragen. Zusätzlich schränkt Adsorption an der Oberfläche die Bewegung der Moleküle ein, dies führt ebenso zu verkürzten Relaxationszeiten [Win61, MP65]. Für den Versuchsaufbau dieser Arbeit wurde der Wandeneinfluss auf die Relaxationszeit von Wasser in Abschnitt 3.4.2 untersucht.

Die Zeitkonstante des FIDs wird gegenüber T_2 durch die Inhomogenität des Magnetfelds ΔB verkürzt. Sie wird als T_2^* bezeichnet [Hah50]:

$$(T_2^*)^{-1} = (T_2)^{-1} + \gamma \Delta B \quad (4.27)$$

Bei vernachlässigbarer Diffusionsbewegung ist es möglich diesen Effekt mit einer Hahn-Echo Pulsfolge aufzuheben (vgl. Abschnitt 4.4.1).

4.3 Diffusion

Die mikroskopische Ursache für Mischungsprozesse und die Braunsche Bewegung sind Resultate der immer vorhandenen zufälligen thermischen Bewegung auf molekularer Längenskala. Diese Zufallsbewegungen (auch oft „Random-Walk“ bezeichnet) lassen sich im Allgemeinen durch einen Propagator $P(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}_0, t_0)$ beschreiben: Dies ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen am Ort \mathbf{x} zur Zeit t zu finden ist, welches vorher zum Zeitpunkt t_0 am Ort \mathbf{x}_0 war. In den Propagator gehen also keine Informationen über den zurückgelegten Weg oder die Geschwindigkeit vor t_0 ein.

Für viele Diffusionsvorgänge können folgende Vereinfachungen gemacht werden:

- Start- bzw. End-Zeitpunkt sind unwichtig, nur die Zeitdifferenz Δt geht ein: $P(\mathbf{x}, \mathbf{x}_0, \Delta t)$
- Der Schritt ist ortsunabhängig, nur die zurückgelegte Strecke wird betrachtet: $P(\Delta \mathbf{x}, \Delta t)$ Wenn die Bewegung z.B. durch Wände eingeschränkt ist, so kann diese Annahme nicht gemacht werden.

- Die Bewegung ist in alle Richtungen gleich wahrscheinlich, nur die Entfernung hängt von der Zeit ab: $P(|\Delta \mathbf{x}|, \Delta t)$

Ist die Bewegung eingeschränkt, so werden bestimmte Bewegungsrichtungen $\mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ bevorzugt oder Wegdifferenzen einer bestimmten Länge werden unwahrscheinlich oder unmöglich (z.B. in einer Pore).

Diese Einschränkung der Teilchenbewegung lässt sich mit dem NMR Experiment des „Stimulierten Echos“ in statischen Feldgradienten beobachten (siehe Abschnitt 4.4.1). Durch die Richtung des Feldgradienten wird die dreidimensionale Bewegung auf eine Richtung projiziert. Gemessen wird die feldabhängige (durch den Gradienten ortsabhängige) Korrelation der Kernspin-Phasen zwischen Anfangs und Endzeitpunkt. Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf den Propagator ziehen.

Im folgenden wird deshalb der eindimensionale Fall betrachtet. Um die Zufallsbewegungen aus den physikalischen Elementarprozessen zu modellieren werden oft Elementar-Sprünge (z.B. von einem Gitterplatz zum nächsten oder eine freie Weglänge) genutzt. Entspricht ein solcher Elementar-Schritt immer dem gleichen Zufallsprozess, folgt aus dem zentralen Grenzwertsatz, dass für lange Zeiten der zugehörige Propagator eine Normalverteilung ist [HK05]:

$$P(\Delta x, \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}} e^{-\frac{(\Delta x)^2}{2\sigma(t)^2}} \quad (4.28)$$

Dabei ist die Standardabweichung σ der Mittelwert des Entfernungs-Quadrats abhängig von der Zeit Δt . Die Zeitentwicklung von $\langle (\Delta x(t))^2 \rangle$ vom Startpunkt der Bewegung mit n Schritten der Länge Δx_i in Zeitabständen Δt_e lässt sich leicht abschätzen [HK05]:

$$\langle (\sum_n \Delta x_i)^2 \rangle = \langle \sum_n (\Delta x_i)^2 \rangle + \langle \sum_{i \neq j} \Delta x_i \Delta x_j \rangle = \langle (\Delta x)^2 \rangle \frac{\Delta t}{\Delta t_e} \quad (4.29)$$

Der Term $\langle \sum_{i \neq j} \Delta x_i \Delta x_j \rangle$ fällt weg, wenn Korrelationen während der Zeit $t = n\Delta t_e$ herausgemittelt werden, z.B. wenn die einzelnen Sprünge nicht voneinander abhängen.

Diesen Verteilungs-Vorgang kann man durch folgendes Gedankenexperiment nachvollziehen: In einem kleinen Bereich um x_0 werden zum Startzeitpunkt t_0 gleichzeitig viele Teilchen markiert. Durch die Zufallsbewegungen werden sich die Teilchen mit der Zeit immer weiter von x_0 entfernen. Man beobachtet nun die Konzentration dieser markierten Teilchen an verschiedenen Orten x über die Zeit t . Diese zeitabhängige Konzentrationsverteilung entspricht dem Propagator $P(x, x_0|t, t_0)$, da die normierte Konzentration eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion darstellt. Ohne Beschränkungen durch Barrieren werden sie sich in alle Richtungen gleichmäßig verteilen: $P(\Delta x, \Delta t)$.

Das vorangegangene Gedankenexperiment lässt sich durch Farbstoffe oder radioaktive Substanzen verwirklichen und wird „Tracer-Diffusionsmessung“ genannt. Die Tracer (=Markierungsstoffe) müssen so gewählt werden, dass sie das System durch die Untersuchung nicht stark verändern. Dies kann durch das Verwenden von (radioaktiven) Isotopen der zu markierenden Spezies und durch geringe Konzentrationen erreicht werden. Die Markierung ist allerdings immer eine Verunreinigung der Probe. Zur Messung der Tracer-Konzentration nach einer festgesetzten Zeit muss unter Umständen die Probe zerstört werden z.B. durch Abhebeln einzelner dünner Scheiben von einem Festkörper [HK05].

Die NMR-Diffusometrie ermöglicht durch die Manipulation von Kernspin-Phasen eine unschädliche Markierung einer NMR-aktiven Spezies, die durch die transversale Relaxation wieder verschwindet.

Eine quantitative Beschreibung der Diffusion basierend auf Konzentrationsänderungen hat Adolf Fick im Jahre 1855 in Analogie zum Wärmetransport entwickelt [Phi05]: Er erkannte, dass der Konzentrationsfluss j proportional zum Konzentrationsgradienten und in Richtung abnehmender Konzentration gerichtet ist:

$$j(\mathbf{x}, t) = -D\nabla c(\mathbf{x}, t) \text{ mit } D > 0 \quad \text{Erstes Ficksches Gesetz} \quad (4.30)$$

Dabei ist D die Diffusionskonstante ⁴. Er formulierte den Massenerhaltungssatz

$$\nabla j(\mathbf{x}, t) = -\frac{\partial c(\mathbf{x}, t)}{\partial t}, \quad (4.31)$$

eliminierte so den Fluss aus Gleichung 4.30 und erhielt das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nabla(D\nabla c(\mathbf{x}, t)) \underbrace{\left(= D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, t)\right)}_{\text{eindimensional}} \quad (4.32)$$

Diese partielle Differentialgleichung besitzt im eindimensionalen für eine δ -Distribution als Start-Konzentration am Ort x_0 zum Zeitpunkt t_0 folgende Zeitentwicklung:

$$c(x - x_0, t - t_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t - t_0)}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4D(t-t_0)}} \quad (4.33)$$

Diese Gauss-Funktion ist als Greensche Funktion die Lösung der Diffusions-Gleichung 4.55 und entspricht dem Propagator aus Gleichung 4.28. Vergleicht man die Koeffizienten, so ergibt sich die Einstein Beziehung [Ein05, van08]:

$$D = \frac{1}{2\Delta t_e} \langle (\Delta x_i)^2 \rangle \quad (4.34)$$

⁴Die Diffusionskonstante muss nicht in allen Raumrichtungen gleich sein, sie kann ein Tensor sein.

Diese Gleichung verknüpft die Eigenschaften des mikroskopischen Prozesses (Δx_i , Δt_e) mit der makroskopischen Größe D , die Konzentrationen beschreibt. Und somit gilt für $\langle(\Delta x)^2\rangle$:

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = 2Dt \quad (4.35)$$

Um die Wirkung von Diffusion auf die Magnetisierung zu beschreiben, können die Gesetze für Konzentrationen c nach dem zweiten Fickschen Gesetz 4.32 auf die einzelnen Gewichte p_i der Ensemble-Zusammensetzung aus Gleichung 4.5 angewendet werden. Die Gewichte p_i verändern direkt die Elemente des Dichteoperators $\hat{\rho}$ und damit den makroskopischen Magnetisierungsvektor $\mathbf{M} = (M_x, M_y, M_z)$, dessen Komponenten in Formel 4.9 definiert sind. Dadurch ist es möglich, das zweite Ficksche Gesetz direkt auf die einzelnen Komponenten von \mathbf{M} anzuwenden.

Fügt man zur Bloch-Gleichung 4.17 den Diffusionsterm für die makroskopische Magnetisierung hinzu, so ergibt sich die „Bloch-Torrey Gleichung“ [Tor56]:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} + \begin{pmatrix} -M_x/T_2 \\ -M_y/T_2 \\ (1 - M_z)/T_1 \end{pmatrix} + \nabla(D\nabla \mathbf{M}) \quad (4.36)$$

4.4 NMR im statischen Feldgradienten

4.4.1 Diffusometrie

Seit Hahn 1950 die Spin-Echos beschrieben hat [Hah50], gab es viele instrumentelle und methodische Entwicklungen, um Selbstdiffusionskoeffizienten mit NMR zu messen. Die ersten Messungen nutzten den zeitlich konstanten Gradienten des Streufeldes eines NMR Magneten mit homogenem Feld in der Mitte [CP54]. Experimentelle Vorteile versprachen gepulste Feldgradienten: Sie erlauben Anregung bzw. Detektion des NMR-Signals im homogenen Feld und schalten während der Echo-Zeiten Feldgradienten hinzu [ST65, Pri97, Pri98]. Auch B_1 -Feldgradienten wurden genutzt [KSK95]. Da diese Arbeit an einem Magneten mit speziell konstruierten statischen Feldgradienten (siehe Abschnitt 3.1) durchgeführt wird, beschränkt sich dieser Abschnitt im folgenden auf die statischen Feldgradienten-Methoden.

Die Magnetfelder, die zur Messung von Diffusion eingesetzt werden, haben einen wohl definierten Gradienten G in z-Richtung. Durch Diffusion bewegen sich die Spins zufällig relativ zum Magnetfeld-Gradienten. Die dabei akkumulierte Phasenverschiebung ϕ eines Spins wird vom Zeitintegral der Position abhängig:

$$\phi(t_1, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} \gamma G z(t') dt' \quad (4.37)$$

In einer Hahn-Echo Sequenz wird durch den ersten Puls Transversalmagnetisierung erzeugt, die durch die Inhomogenität dephasiert. Durch einen 180° Puls

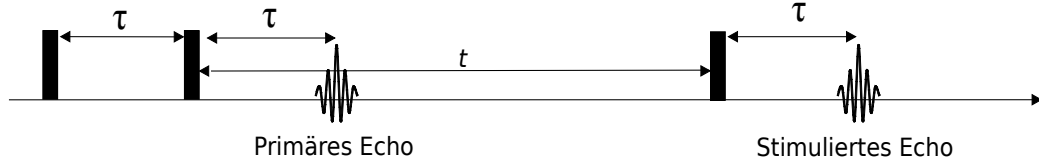


Abbildung 4.2: Die stimulierte Echo-Sequenz erzeugt zu der Zeit τ nach dem zweiten Puls ein „Primäres“ Echo, welches dem Figure-8-Echo entspricht (vgl. Abb. 4.1) [Hah50]. Zum Zeitpunkt τ nach dem dritten Puls entsteht das „Stimulierte“ Echo.

nach der Zeit τ wird die Transversalmagnetisierung an der y-Achse gespiegelt. Das Echo entsteht nach der Zeit τ [CP54].

Ohne Diffusionsbewegung würde nun die Magnetfeldinhomogenität keine Signalabschwächung des Echos bewirken, da die Spins durch die Spiegelung mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit wieder auf ihre Ausgangsphase, die sie durch den ersten Puls erhielten, zurückkehren. Alle Phasen tragen zum Zeitpunkt τ nach dem zweiten Puls konstruktiv zum Echo bei. Durch die Diffusion wird die Amplitude durch die Zufallsprozesse in der Zwischenzeit verringert um einen Faktor [Gei98]:

$$S(\tau) \propto \langle e^{+i\phi(0,\tau)} e^{-i\phi(\tau,2\tau)} \rangle \quad (\text{nur Diffusion}) \quad (4.38)$$

Dies führt bei normaler Diffusion zusätzlich zur transversalen Relaxation zu einer diffusionsbedingten Echo-Abschwächung:

$$S(\tau) = \underbrace{S_0 \exp(-\frac{2}{3}\gamma^2 g^2 \tau^3 D)}_{\text{Diffusionsabschwächung}} \underbrace{\exp(-2\tau/T_2)}_{\text{trans. Relaxation}} \quad (4.39)$$

Dieser Abschwächungsfaktor ist für das Hahn-Echo wie für das Figure-8-Echo (vgl. Bild 4.1) gültig [Hah50]. Jedoch ist das Hahn-Echo doppelt so groß. Der Diffusionskoeffizient kann durch Variation von τ bestimmt werden. Der für τ zugängliche Wertebereich wird allerdings durch die Abschwächung mit T_2 eingeschränkt.

Das stimulierte Echo (Abbildung 4.2) verringert diesen Nachteil. Es besteht aus drei 90° Pulsen. Haben die ersten zwei Pulse einen kurzen Abstand, so wird die Dephasierung der Transversal-Magnetisierung noch klein sein. Der zweite Puls nach der Zeit τ wird die Transversal-Magnetisierung zurück in Longitudinal-Magnetisierung zurückführen. Die Zeit t bis zum dritten Puls beeinflusst die Magnetisierung mit der longitudinalen Relaxationszeit, die in vielen Proben wesentlich länger als T_2 ist. Der dritte Puls führt zur Rephasierung wie beim Hahn-Echo, jedoch mit einem anderen zweiten Zeitintervall:

$$S(\tau, t) \propto \langle e^{+i\phi(0,\tau)} e^{-i\phi(t,t+\tau)} \rangle \quad (\text{nur Diffusion}) \quad (4.40)$$

Der Hauptbeitrag zur Dephasierung durch Diffusion erfolgt in der Zeit t . Bei normaler Diffusion und Berücksichtigung der longitudinalen wie transversalen Relaxation beträgt die Abschwächung des Stimulierten Echos:

$$S(\tau, t) = \frac{1}{2} S_0 \underbrace{\exp(-\gamma^2 g^2 \tau^2 (t + \frac{2}{3}\tau) D)}_{\text{Diffusionsabschwächung}} \underbrace{\exp(-2\tau/T_2)}_{\text{trans. Relaxation}} \underbrace{\exp(-t/T_1)}_{\text{long. Relaxation}} \quad (4.41)$$

Ist die Diffusion eingeschränkt, so kann die Einschränkung mit dem stimulierten Echo gemessen werden. Durch die Zeit τ und den Gradienten wird eine Längenskala q^{-1} festgelegt. q ist in Analogie zur Neutronen-Streuung als inverse Länge definiert: $q = \gamma G \tau$ [FF94], welche Aufschluss über die Längenskala der Einschränkung gibt [Cal93].

Die Stimulierte-Echo Pulssequenz (Abbildung 4.2) enthält auch das Figure-8-Echo. Es wird in der Literatur in Bezug auf Stimulierte Echos „primäres“ Echo⁵ genannt [Kim97]. Ist die Diffusion unbeschränkt, d.h. von q bzw. τ unabhängig, so kann der störenden Einfluss von T_2 eliminiert werden, indem das Verhältnis der Höhe des Stimulierten Echos zu der des Primären Echos betrachtet wird:

$$\frac{S(\tau, t)}{P(\tau)} = \frac{S(\tau, t)}{\frac{1}{2} S(\tau)} = \exp(-t/T_1) \exp(-\gamma^2 g^2 t \tau^2 D) \quad (4.42)$$

In der Stimulierten-Echo Pulsfolge wird auch das Figure-8-Echo gebildet. Beide Echos können bei Nutzung Multitriggering-fähiger Hardware mit einer Pulsfolge aufgenommen und ausgewertet werden (siehe Abschnitt 5.2). Variiert man τ , erhält man einen Diffusions-Koeffizienten ohne Einfluss von T_2 [MBM06, GFG⁺07]. Jedoch beschränkt T_2 nachwievorn den Wertebereich von τ , da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Figure-8-Echos den Fehler der Division der Echo-Höhen dominiert.

Die hier vorgestellten Berechnungen vernachlässigen die endliche Pulslänge, die dazu führt, dass nur ein Teil der Probe im Gradienten angeregt werden kann (siehe Abschnitte 3.1 und 4.4.2). Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass die Echos nicht symmetrisch sind und eine charakteristische Form aufweisen. Für Figure-8-Echos wurden Simulationen wie Messungen durchgeführt (Abschnitt 5.1.2) und mit der Literatur verglichen [KSPR02].

4.4.2 Geformte Pulse

Die räumliche Wirkung der HF-Pulse in einem inhomogenen Magnetfeld lässt sich aus der Bloch-Gleichung 4.17 berechnen. Diese partielle Differentialgleichung lässt sich nur für Spezialfälle analytisch lösen, z.B. für abschnittsweise konstante Pulsamplituden und Phasen. Diese Berechnungen werden im Abschnitt 4.5

⁵Genaugenommen ist es das erste von drei „primären“ Echos. Die anderen Echos bilden sich durch den ersten und dritten, sowie den zweiten und dritten Puls.

beschrieben und liegen den Simulationen dieser Arbeit zu Grunde. Die gebräuchlichste Näherungslösung, die eine einfache Vorstellung der Wirkung geformter Pulse gibt, soll hier vorgestellt werden.

Das inhomogene Magnetfeld wird als ein Magnetfeldgradient g entlang der z -Achse mit einem Hintergrundfeld B_0 am Ort $z = 0$ beschrieben. Der Puls ist ein homogenes RF-Feld $(B_{1x}(t), B_{1y}(t))$ der Trägerfrequenz γB_0 , welches senkrecht auf dem Magnetfeld steht. So wird die Gleichung 4.17 im mit γB_0 rotierenden Koordinatensystem zu

$$d\vec{M}/dt = \begin{pmatrix} 0 & \gamma g z(t) & -\gamma B_{1y}(t) \\ -\gamma g z(t) & 0 & \gamma B_{1x}(t) \\ \gamma B_{1y}(t) & -\gamma B_{1x}(t) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -M_x/T_2 \\ -M_y/T_2 \\ (M_0 - M_z)/T_1 \end{pmatrix}. \quad (4.43)$$

Die Gleichung wird für allgemeine amplituden- und phasen-modulierte Pulse lösbar, wenn

1. M_z als konstant angenommen wird,
2. die Relaxationsprozesse vernachlässigt werden,
3. das RF-Feld homogen ist und
4. die Spins nicht ihre Position im Gradientenfeld wechseln.

Für kleine Kippwinkel α (siehe Gleichung 4.16) gilt näherungsweise $\frac{\partial M_z}{\partial t} = 0$, also $M_z = M_0$ mit der Gleichgewichtsmagnetisierung. Damit lässt sich die Gleichung für die Transversalmagnetisierung nun in komplexer Schreibweise mit $M_T = M_x + iM_y$ und $B_1 = B_{1x} + iB_{1y}$ zu

$$\dot{M}_T = i\gamma g z M_T - i\gamma B_1(t) M_0 \quad (4.44)$$

umschreiben. Diese Gleichung ist mit der Methode „Variation der Konstanten“ lösbar [Wal93]. Mit der Anfangsbedingung $M_T(t = 0) = 0$ ist der zeitliche Verlauf durch

$$M_T(z, t) = i\gamma M_z \exp(i\gamma g z t) \int_0^t B_1(t') \exp(-i\gamma g z t') dt' \quad (4.45)$$

gegeben. Die erste komplexe Exponentialfunktion ist die ortsabhängige Präzessionsbewegung durch den Magnetfeldgradienten im rotierenden Koordinatensystem. Das Integral ist nach dem Puls konstant, da dann $B_1 = 0$ gilt. Seine Größe gibt ortsabhängig Amplitude und Phase der Transversalmagnetisierung an. Es ist die komplexe Fourier-Transformierte der Puls-Einhüllenden, die entlang des Gradienten das räumliche Profil der Quermagnetisierung angibt. Diese Näherung ist für $\alpha \leq 30^\circ$ hinreichend genau und liefert bis 90° verwertbare Ergebnisse [VD96].

Werden Rechteck-Pulse verwandt, so ist das Anregungsschicht-Profil eine Sinc-Funktion, dargestellt in Abbildung 4.3. Da im Umkehrschluss die Fourier-Trans-

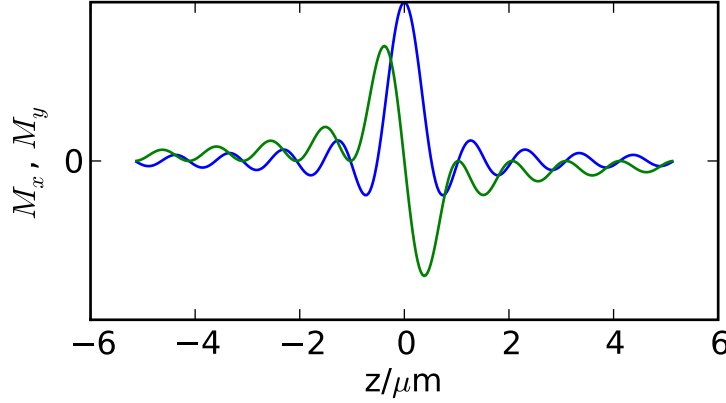


Abbildung 4.3: M_x -Profil (grün) und M_y -Profil (blau) eines 100 μs langen HF-Rechteck-Pulses der Phase 0° berechnet durch die Fourier-Transformations-Näherung aus Abschnitt 4.4.2 ($G = 72,8 \text{ T/m}$).

formation einer Sinc-Funktion einem Rechteck entspricht, werden in dieser Arbeit Sinc-Funktionen, bzw. Ausschnitte der Sinc-Funktion als geformte HF-Pulse verwendet (vgl. Abschnitt 3.5 und [Kre08]).

4.4.3 Induktionssignal

Das Induktionssignal $I(t)$ in einer HF-Spule um die Probe ist proportional zur zeitlichen Änderung des Anteils der Probenmagnetisierung, die in Richtung der Spulen-Achse (x) zeigt. Durch die Drehungsbewegung des rotierenden Koordinatensystems lässt sich abschätzen:

$$I(t) \propto \dot{M}_{x,\text{Labor}} \approx \Re \left(i\omega_{\text{ref}} \exp(i\omega_{\text{ref}} t) \int_z M_T(z', t) dz' \right) \quad (4.46)$$

wenn $\gamma g \Delta z \ll \omega_{\text{ref}}$ mit $2\Delta z$ als Schichtdicke gilt, sonst trägt die Änderung der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem mehr zur Induktionsspannung bei, als die Rotation mit ω_{ref} selbst. Außerdem begrenzt die Resonanzbreite Δf des HF-Schwingkreis Δz dadurch, dass $\frac{\gamma g \Delta z}{2\pi}$ kleiner sein muss als die Resonanzbreite (siehe Abschnitt 3.4.4).

Durch die Quadraturdetektion ist es möglich, aus dem HF-Signal den Real- wie Imaginärteil von $\int_z M_T(z, t) dz$ zu rekonstruieren [FR81].

Nach dem Puls ($B_1 = 0$) ist ein transversales Magnetisierungsprofil $M_T(z) = M_x(z) + iM_y(z)$ im rotierenden Koordinatensystem entlang der z -Achse präpariert. Die Magnetisierung jeder Schicht z wird nun durch das statische Magnetfeld

Spin-Echo-Sequenz

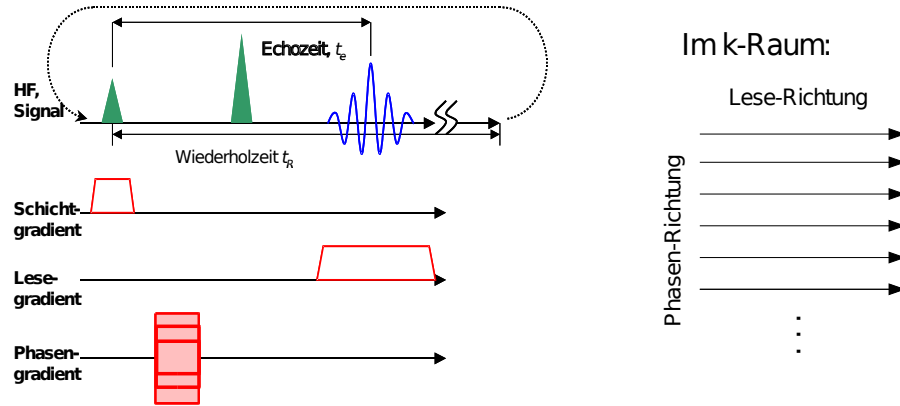


Abbildung 4.4: In Gegenwart von Magnetfeldgradienten werden NMR-Signale gemessen, die der Fourier-Transformierten der Magnetisierungsprofile bzw. Spin-Dichten in Gradienten-Richtung entsprechen (siehe Abschnitt 4.4.3). Ein Kernspin-Tomograph (MRT) liest durch die Kombination von „Phasen“-Gradient und „Lese“-Gradient (siehe Bild 1.1) zeilenweise ein Bild im „k-Raum“ aus. Ein Computer errechnet aus diesen Schichtbildern ein Bild im Ortsraum. Das zweidimensionale (schichtweise) Vorgehen erfordert senkrecht zur Bildebene einen „Schicht“-Gradienten, so dass der erste Puls nur die Spins der Bildebene anregt.

$B = g \cdot z$ präzedieren:

$$I(t) \propto \Re \left(\exp(i\omega_{\text{ref}}t) \int_z M_T(z', 0) \exp(iz' \underbrace{\gamma g t}_{=k(t)}) dz' \right) \quad (4.47)$$

Die longitudinale Magnetisierung wird nicht durch das Magnetfeld in z-Richtung beeinflusst. Im folgenden wird Relaxation und Diffusion vernachlässigt. Der zeitliche Verlauf ist damit die Fourier-Transformierte des Magnetisierungsprofils entlang des Gradienten. Dieses enge Verhältnis von Induktionssignal, Gradient und Magnetisierungsdichte wird in der NMR-Tomographie ausgenutzt (Abbildung 4.4). Die Magnetisierungsdichte setzt sich aus der Spin-Dichte und dem Anregungsprofil zusammen. Durch zeitlich variable Gradienten ist es möglich, zeilenweise die zweidimensionale Fourier-Transformierte der Magnetisierungsdichte in einer Schicht aufzunehmen. Die Koordinaten im Fourier-Raum werden in der MRT k-Raum genannt und sind definiert als $\mathbf{k}(t) = \gamma \int_0^t \mathbf{g}(t') dt'$ [VD96]. Die Rücktransformation aus dem k-Raum erlaubt die Rekonstruktion des Bildes im Ortsraum.

MRT Sequenzen regen bei der zeilen- bzw. schichtweisen Aufnahmen die Bildgebungsschicht periodisch an. Die Verkürzung der Erholungszeit der longitudinalen Magnetisierung durch Diffusion wird einen signalverstärkenden Einfluss haben, wie er bei periodischen Anregungen dünner Schichten in Abschnitt 5.4

beobachtet wird. Die Pulse und damit die FIDs in dieser Arbeit sind so lang, dass die Diffusionseffekte eine Rekonstruktion des Schichtprofils über die Fourier-Transformation unmöglich machen.

4.5 Simulationsgrundlagen

Die Versuchsergebnisse aus Kapitel 5 werden durch Simulationen quantitativ mit den in diesem Kapitel dargelegten Theorien verglichen.

Veröffentlichte Simulationsarbeiten zu einseitig arbeitenden NMR-Geräten wie der NMR-Mouse [BHE⁺00] und Öl-Explorations-Sonden [GP95] beziehen inhomogene B_0 und B_1 Felder ein. Es werden CPMG-ähnliche Pulssequenzen eingesetzt, so berücksichtigen diese Arbeiten die transversale Magnetisierung über die volle Länge des Experiments. Des weiteren sind aus der Literatur verschiedene Ansätze zur detaillierten Simulation von MRT, Gradienten- und Diffusions Experimenten bekannt [SLME94, JSBM06, MW01].

Die für Tomographie gebräuchliche „Isochromaten-Summierungs“-Simulation (ISUM) aus [JSBM06] integriert die Spin-Dichten über Bereiche gleicher Larmorfrequenz (Isochromaten), um so das NMR-Signal zu errechnen. Die Wirkung von Gradienten und HF-Pulsen wird in einem dreidimensionalen Raum simuliert. Die Zeitentwicklung wird in kleinen Schritten durch das sequentielle Anwenden des Präzessionsteils, des Relaxationsteils und des Diffusionsteils der Bloch-Torrey-Gleichung 4.36 berechnet. Sie kann durch Näherungen oder Ausnutzung analytischer Lösungen der Bloch-Torrey Gleichung optimiert werden. Diese Simulation ist den im folgenden beschriebenen Berechnungen am ähnlichsten, jedoch arbeitet sie mit Voxeln, d.h. dreidimensionalen Volumina, was für ein Schicht-orientiertes Experiment nicht erforderlich ist und unnötig Rechenzeit verbrauchen würde.

Die Simulationsalgorithmen wurden vom Verfasser selbst entwickelt, da zu Beginn des Projektes nicht abzusehen war, welche Effekte detailliert simuliert werden müssen und welche Effekte zu Gunsten der Rechenzeit vernachlässigt werden konnten. Simulation wie Versuchsaufbau wurden aneinander angepasst, bis eine Übereinstimmung erzielt werden konnte. Dabei sind Artefakte durch Variation der Berechnungsvorschriften im eigenen Code einfacher zu untersuchen. Auf die Umsetzung, deren Überprüfung und Vergleiche mit veröffentlichten Ergebnissen anderer Simulationsansätze sowie eigenen Experimenten wird in Kapitel 5.1 eingegangen.

Die Simulation bildet die planare Geometrie des Versuchsaufbaus ab (Abbildung 4.5): In den Ebenen senkrecht zur z-Achse herrschen gleiche Bedingungen in Substanz, Temperatur, B_1 -Feld, Gradient und transversaler Ausdehnung (Küvettdurchmesser).

Die Simulation der gesamten Probe findet im gleichen rotierenden Koordinaten-System statt: Der Nullpunkt der z-Achse liegt im Feld, das der Trägerfrequenz des geformten Pulses entspricht. Über und unter dieser Schicht ergibt sich durch

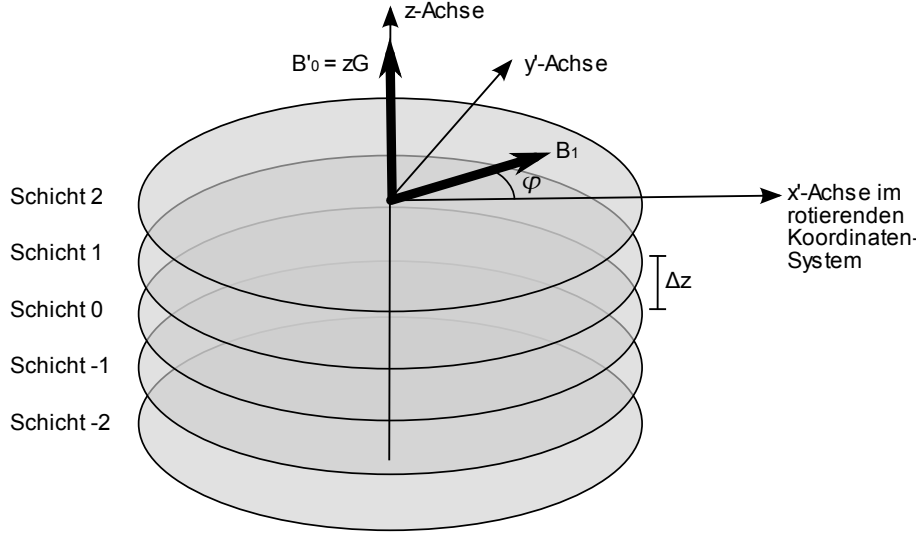


Abbildung 4.5: Geometrie der Simulationsrechnung. Für jede Schicht der Dicke δz wird das effektive Feld im gemeinsamen rotierenden Koordinatensystem errechnet. Es setzt sich zusammen aus \vec{B}_1 , welcher für alle Scheiben gleich, aber von Phase $\phi(t)$ und Feldstärke $B_1(t)$ des geformten Pulses abhängig ist, und dem lokalen Feldoffset B'_0 , der zeitlich konstant, aber für jede Schicht unterschiedlich ist.

den Gradienten das zusätzliche Magnetfeld $B'_0(z) = zG$.

Diffusion

Die eindimensionale Diffusionsgleichung 4.55 lässt sich durch Diskretisierung der zweifachen räumlichen Ableitung in eine numerische Berechnung des Typs „forward-time centered-space“ verwandeln [PTVF07, Cra90].

$$\frac{c_j^{n+1} - c_j^n}{\Delta t} = D \left[\frac{c_{j+1}^n - 2c_j^n + c_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} \right] \quad (4.48)$$

Durch das für alle Schichten einheitlich rotierende Koordinaten-System kann die Diffusionsformel direkt auf die einzelnen Komponenten des Magnetisierungsvektors $\mathbf{M} = (M_x, M_y, M_z)$ angewendet werden, da keine Koordinaten-Transformation zwischen den Schichten nötig ist.

Um an den Wänden den Diffusionsstrom $j = 0$ zu realisieren, wird das Magnetisierungsfeld am Anfang bzw. Ende um den jeweils gleichen Wert ergänzt. So verschwindet dort der Gradient und durch das erste Ficksche Gesetz auch der Fluss durch die Wand.

Die Schrittweite der Zeitentwicklung ist jedoch an die räumliche Diskretisierung gekoppelt, andernfalls wird die Berechnung ungenau oder gar instabil. Die mittlere Weglänge während Δt muss kleiner oder gleich der Diskretisierungs-

Länge Δx sein, mit Gleichung 4.35 ergibt sich die Grenze für die Zeitdiskretisierung:

$$2D\Delta t \leq (\Delta x)^2, \text{ wähle also: } \Delta t = \frac{(\Delta x)^2}{2D} \quad (4.49)$$

Für Wasser mit $D = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und einer Raumdiskretisierung von $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ ist $\Delta t = 2,5 \text{ }\mu\text{s}$.

Präzession

Um die Wirkung des amplitudenmodulierten B_1 -Feldes und des Gradienten zu errechnen, wird für jede Schicht und jeden Zeitabschnitt mit konstanter B_1 -Amplitude und Phase φ das im rotierenden Koordinaten-System wirkende Magnetfeld

$$B_1 \cos \varphi \cdot \mathbf{e}_{x'} + B_1 \sin \varphi \cdot \mathbf{e}_{y'} + Gz \cdot \mathbf{e}_z$$

bestimmt. Mit Hilfe einer Euler-Winkel-Transformation wird das Bezugssystem so gedreht, dass für das Zeitintervall t die Präzession um diesen Vektor erzeugt wird und das Ergebnis wird mit einer zweiten Euler-Winkel-Transformation wieder zurücktransformiert ins ursprüngliche Bezugssystem.

$$\mathbf{M}(z, t) = R^{-1}(\alpha_e, \beta_e, 0) R(\alpha_e, \beta_e, \gamma_e) \mathbf{M}(z, 0) \quad (4.50)$$

$$\text{mit } \alpha_e = \varphi, \beta_e = \arctan(B_1/Gz) \text{ und } \gamma_e = \gamma \sqrt{B_1^2 + (Gz)^2} t$$

α_e, β_e beschreiben die Lage des resultierenden Magnetfeldes, das zusammengesetzt ist aus dem statischen Magnetfeld am Ort z und dem HF-Magnetfeld. γ_e führt die Präzession aus und ist deshalb proportional zu t (Abbildung 4.6).

$$R(\alpha_e, \beta_e, \gamma_e) = \begin{pmatrix} \cos \alpha_e \cos \beta_e \cos \gamma_e - \sin \alpha_e \sin \gamma_e & \sin \alpha_e \cos \beta_e \cos \gamma_e + \cos \alpha_e \sin \gamma_e & -\sin \beta_e \cos \gamma_e \\ -\cos \alpha_e \cos \beta_e \sin \gamma_e - \sin \alpha_e \sin \gamma_e & -\sin \alpha_e \cos \beta_e \sin \gamma_e + \cos \alpha_e \cos \gamma_e & \sin \alpha_e \sin \gamma_e \\ \cos \alpha_e \sin \beta_e & \sin \alpha_e \sin \beta_e & \cos \beta_e \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

R ist die Euler-Drehmatrix aus [Kim97], Kapitel 48. Durch sie kann eine Präzession um einen beliebigen Vektor im Raum beschrieben werden. Für die Inverse

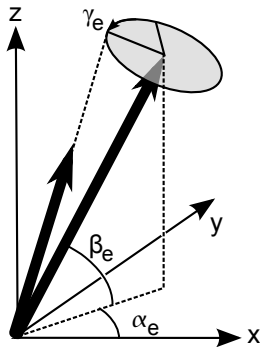


Abbildung 4.6: Euler-Winkel α_e, β_e und γ_e im rotierenden Koordinatensystem zur Berechnung der Präzession.

der Euler-Matrix gilt $R^{-1} = R^T$. Durch geschicktes Verrechnen der β_e Terme und der Arkustangensfunktion ist dieser Ausdruck ohne weitere Fallunterscheidungen berechenbar. Überprüft wurde der gewonnene Ausdruck durch Vergleich mit einer kleinschrittigeren Berechnung der Bloch-Gleichung 4.17.

Ohne Berücksichtigung von Relaxation und Diffusion kann durch Multiplikation der Drehmatrizen eine einzige Matrix für die Wirkung von abschnittsweise konstanten B_1 -Feldern errechnet werden:

$$R_{\text{Puls}} = \prod_i R^{-1}(\phi_{RF,i}, \beta_i, 0) R(\phi_{RF,i}, \beta_i, \gamma_i) \quad (4.52)$$

Werden breitere Schichten Δz angeregt, so werden weiter weg vom Zentrum $z = 0$ durch die Präzession größere Änderungen von M_x und M_y erzeugt. Um die Diffusion angemessen zu berücksichtigen, ist es nötig, die Zeit-Schrittweite unter $2\pi/(\gamma g \Delta z)$ zu wählen. Dies bedeutet, dass die Zeitschritte wesentlich kleiner als die Pulslänge sein müssen.

Relaxation

Die Relaxation für einen Zeitraum Δt wird durch das Lösen der Bloch-Gleichung 4.17 ohne Magnetfeld-Terme berechnet:

$$\frac{dM_i}{dt} = \frac{-M_i}{T_2} \text{ für } i = x \text{ bzw. } y \text{ und } \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (4.53)$$

Der Relaxationszeitschritt für Δt folgt aus der analytischen Lösung der Differential-Gleichung:

$$\begin{aligned} M_i(t + \Delta t) &= M_i(t) \exp(-\Delta t/T_2) \text{ für } i = x \text{ bzw. } y \text{ und} \\ M_z(t + \Delta t) &= M_z(t) \exp(-\Delta t/T_1) - M_0(\exp(-\Delta t/T_1) - 1) \end{aligned} \quad (4.54)$$

Da die Relaxationszeit von Wasser im Sekundenbereich liegt, dominieren die vorherigen Anforderungen an die Zeitdiskretisierung.

4.6 Skalen-Analyse

Bei genügender Entfernung von der Wand ist die Diffusion nicht eingeschränkt, es gilt:

$$\frac{\partial M_i(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 M_i(z, t)}{\partial z^2} \quad (4.55)$$

Die Magnetisierung einer beliebig dünnen Anregungsschicht wird sich wie folgt ausbreiten:

$$M_i(\Delta z, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{\Delta z^2}{4Dt}} \quad (4.56)$$

Jedoch macht eine längerfristige Betrachtung der transversalen Komponenten keinen Sinn, da sie durch den Magnetfeldgradienten stark gedämpft werden. In der folgenden Diskussion wird deshalb angenommen, dass die Pulse hinreichend lange Abstände haben.

Aus der Zeitabhängigkeit des mittleren quadratischen Abstands 4.29 lassen sich bereits einige Abschätzungen über die Auswirkungen der Diffusion auf die in Kapitel 5 vorgestellten Experimente mit periodischen Anregungen ableiten. Zu den Wiederholzeiten t_s lassen sich typische Längen errechnen bzw. umgekehrt Zeiten:

- Sättigungs-Gedächtnis-Länge $\sqrt{2DT_1}$: Die typische Länge für die Reichweite der angeregten Spins.
- Anregungs-Gedächtnis-Länge $\sqrt{2Dt_s}$: Die Ausbreitung der angeregten Spins eines einzelnen Pulses während der Zeit t_s zwischen zwei Pulsen
- $t_z = \frac{\Delta z^2}{2D}$: Diffusionszeit, um die Anregungszone der Breite $2\Delta z$ zu verlassen.

Die Ausbreitung der gesättigten (d.h. $M_z \neq 1$) Spins wird durch die longitudinale Relaxation begrenzt, so dass eine Gauss-förmige Gleichgewichts-Verteilung der gesättigten Spins mit einer Breite von $\sqrt{2DT_1}$ nach periodischen Anregungen der mehrfachen Dauer von T_1 zu erwarten ist. $\sqrt{2DT_1}$ beträgt bei Wasser ca. 120 μm .

Es gibt eine plausible Untergrenze für die Wiederholzeit t_s , damit die Verteilung nicht vom Anregungsprofil der einzelnen Pulsen dominiert wird: Sie ergibt sich aus der Zeit, die die angeregten Spins benötigen, diese Zone zu verlassen: $\sqrt{2Dt_s} > \Delta z$. Für eine Anregungszone-Breite von 3 μm ist dies $t_s = 2$ ms. Dieser Fall kann trotzdem durch die Diffusionssimulation beschrieben werden. In Abschnitt 5.4 werden Messungen bei Überschreitung dieser Grenze vorgestellt und analysiert.

Im Gegensatz zu t_s muss die Pulslänge t_p so kurz sein, dass die Diffusion die Spins nicht aus der Anregungszone herausträgt. Durch die Breite der Frequenzverteilung des HF-Pulses wird eine Anregungszone der Breite $\frac{2\pi}{t_p\gamma G}$ erzeugt. Dadurch wird eine Abschätzung für die kleinste anregbare Schicht möglich:

$$\sqrt{2Dt_p} < \Delta z = \frac{2\pi}{t_p\gamma G} \Rightarrow t_p < \sqrt[3]{\frac{2\pi^2}{\gamma^2 G^2 D}} \Rightarrow \Delta z > \sqrt[3]{\frac{4\pi D}{\gamma G}}$$

Für Wasser im oben beschriebenen Versuchsaufbau ($G = 72,8$ T/m) ergibt sich 1,2 μm als minimale Anregungszone-Breite. Für einen Gradienten von 10^4 T/m, wie er in einem MRFM-Aufbau ohne weiteres erreicht werden kann [KHM08], beträgt die minimale Breite 100 nm. Jedoch lässt diese Abschätzung außer Acht, dass auch kleinere Bewegungen der Spins im Gradientenfeld bereits Einfluss auf die Wirkung des HF-Pulses und damit das Anregungs-Profil haben.

Je näher M_z bei 1 liegt, desto mehr transversale Magnetisierung kann ein Puls erzeugen, dies führt zu größeren NMR-Signalen. Die Höhe des Sättigungsprofils hängt vom Diffusionsstrom ab, der relaxierte longitudinale Magnetisierung ($M_z \approx 1$) von außen in die Anregungsschicht hineinträgt. Nach dem ersten Fickschen Gesetz (Gleichung 4.30) ist der Diffusionsstrom proportional zum Konzentrationsgradienten. Der Konzentrationsgradient lässt sich im Gleichgewicht wiederum abschätzen durch den Kehrwert der Breite des Sättigungsprofils:

$$j = D \frac{dM_z}{dz} \propto D \frac{1}{\sqrt{2DT_1}} = \sqrt{\frac{D}{2T_1}} \quad (4.57)$$

Diese Abschätzung ist in [GN05] bereits ausgearbeitet worden.

Eine Diffusions-Barriere in der Nähe der Anregungszone führt zu einem Stau der transversalen Magnetisierung zwischen der Barriere und der Anregungszone. Da damit die gesättigte Magnetisierung länger in der angeregten Schicht bleibt, wird das NMR-Signal geringer ausfallen, als dies entfernt von einer Barriere der Fall wäre. Die relevante Entfernung ist die Breite des Sättigungsprofils $\sqrt{2DT_1}$. Abstandsabhängige Messungen werden in Abschnitt 5.5 vorgestellt und auf die Abhängigkeit des Gleichgewichtssignals vom Barrieren-Abstand untersucht.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse

Ein großer Teil der durchgeführten Experimente diente zur Geräte- und Software-Entwicklung. Es wurden Störungen quantifiziert und behoben, bis der Versuchsaufbau entstand, der ausführlich in Kapitel 3 beschrieben ist.

Dieses Kapitel beschreibt

- Messungen der Form des Figure-8-Echos (Abschnitt 5.1.2),
- Diffusometrie durch Messung des Primären und Stimulierten Echos (Abschnitt 5.2),
- Untersuchungen des FIDs in starken Gradienten (Abschnitt 5.3.2),
- Profilmessungen der Küvetten-Kante (Abschnitt 5.3.3),
- Periodische Anregung in diffusiven Medien (Abschnitt 5.4) und
- Einfluss einseitiger Einschränkung der Diffusion auf periodische Anregungen (Abschnitt 5.5).

Zunächst wird in Abschnitt 5.1 der Simulations-Code beschrieben, der begleitend zu den Messungen entwickelt wurde. Der unkonventionelle Ort für die Beschreibung des Simulationscode spiegelt den Entwicklungsprozess wieder, der eng mit dem experimentellen Fortschritt verknüpft ist. Der zweite Teil des Abschnittes beschreibt Vergleiche mit Experimenten und mit anderen Simulationen.

5.1 Simulationen

Ziel der Simulationsrechnungen ist die Beschreibung der Messergebnisse: So sollen die Details des Zusammenwirkens von Diffusion und volumenselektiver Anregung im Experiment durch die Simulation zugänglich werden. Ähnlich wie die Entwicklung des Versuchsaufbaus wurde die Simulation ständig erweitert und am Experiment überprüft, bis eine gute Übereinstimmung erzielt wurde.

Qualitativ ließen sich mit den ersten Simulationsansätzen Aussagen über die Größe der zu erwartenden Gleichgewichts-Magnetisierungsverteilung machen [GN05]. Dieser Ansatz modellierte die Magnetisierung eines Voxels als einen Sättigungswert zwischen 1 und 0. Der Wert 0 entspricht dem völlig gesättigten Fall, dieses Voxel wird durch eine Puls-Anregung kein NMR Signal erzeugen. Ein relaxiertes Voxel (Wert 1) hat maximale longitudinale Magnetisierung und ergibt ein maximales NMR-Signal.

Dieses Modell führt zu plausiblen Ergebnissen, solange nur kleine Drehwinkel α (Formel 4.16) in den Experimenten eingesetzt werden. Der Sättigungswert entspricht M_z und vernachlässigt die transversale Magnetisierung, welche durch Diffusion mit der Zeit hinreichend klein wird (siehe Abschnitt 5.1.1). Zusammen mit der Fourier-Transformations-Näherung (siehe Abschnitt 4.4.2) ließ sich so der Diffusionseffekt auf Anregungsschichten in weniger starken Gradienten modellieren [NWN04].

Jedoch führte die quantitative Modellierung der periodischen Anregungsexperimente mit geformten Pulsen und FID-Antwort-Signalen zu Diffusionskoeffizienten, die um einen Faktor 2 bis 5 falsch waren, abhängig von Pulslänge und Pulsabstand. Außerdem werden die ersten zwanzig Signal-Höhen der periodischen Experimente durch diese Simulationen nicht richtig reproduziert. Die Experimente mit Anregungsschichten der Dicke von 16 μm (Abbildung 5.9) führten sogar zu abwechselnd negativen und positiven Signalthöhen, was diese Art von Modell nicht erklären kann.

Die theoretische Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit erstellten Simulationen ist in Abschnitt 4.5 dargelegt. Die folgenden Abschnitte dieses Kapitels beschäftigen sich mit der Programmierung und der Überprüfung des Simulations-Codes. Die eigene Implementation ermöglicht die flexible Untersuchung der Wirkung einzelner Simulationsteile. Bei der Entwicklung wurde auf

- das Identifizieren und Verstehen der relevanten physikalischen Prozesse,
- die effiziente Organisation der Daten in Feldern (Arrays) in der nötigen Diskretisierungs-Auflösung und
- das Umformen der mathematischen Operationen zu prozessornahen Routinen

geachtet. So wurden die Berechnungen praktisch durchführbar und Artefakte minimiert.

Die (kosten-)freie Programmiersprache Python wird bereits für DAMARIS verwendet, deshalb ist sie mit der benötigten numerischen Bibliothek „numpy“ auf vielen Computern der AG installiert [Lan04, Pyt08b, num08]. Die Rechnungen konnten so problemlos auf mehrere Arbeitsplatz-Rechner verteilt werden, da die notwendigen Optimierungen zur Anpassung der Modellparameter an den Messdatensatz eines periodischen Anregungs-Experiments Rechenzeiten von bis zu einer Woche erforderten.

5.1.1 Beschreibung des Simulations-Codes

Der Simulationscode ist in Funktionen gegliedert, die den Abschnitten eines Experimentes entsprechen: Anwendung eines Pulses, Aufnahme des FID, Wartezeit bis zum nächsten Puls. Diese Routinen sind zusammenhängend im Anhang A.2.1 wiedergegeben. Im folgenden wird die Implementation der Formeln aus Abschnitt 4.5 vorgestellt.

Durch die lineare Variation des B_0 -Feldes wird der Gradient \mathbf{G} simuliert, die Anregungs-Schicht $B_0 = 0$ liegt im Abstand `distance` zu einer Wand:

```
z_array=numpy.arange(0.0, 1e-3, dz, dtype="Float64")-distance
b0_array=z_array*G
```

Diejenige Schicht, welche den Wert 0 im `b0_array` hat, ist das Zentrum des Pulses.

Das zweidimensionale Feld `m_array` speichert für jede Schicht (erster Index) die Magnetisierung $\mathbf{M} = (M_x, M_y, M_z)$ (zweiter Index). Die Zeitintervalle sind mit `dt` und die Schichtdicke aus Abbildung 4.5 mit `dz` angegeben. Es ist in der ersten Dimension genauso groß wie `z_array`. Am Anfang der Simulation wird entsprechend von Formel 4.9 für eine komplett relaxierte Probe initialisiert:

```
m_array=numpy.zeros((z_array.shape[0], 3), dtype="Float64")
m_array[:,2]=1.0 # set M_z to 1 in all slices
```

Diffusion

Die Zeitentwicklung der Diffusion (Gleichung 4.48) lässt sich umschreiben zu:

$$c_j^{n+1} = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} c_{j+1}^n + \left(1 - 2\frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}\right) c_j^n + \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} c_{j-1}^n \quad (5.1)$$

Diese Gleichung wird mit Hilfe der diskreten Faltung implementiert. Sie ist definiert als [But00]:

$$y_j := \sum_{k=0}^N h_k \cdot x_{j-k} \text{ mit } j \geq N \quad (5.2)$$

h fasst die diffusionsabhängigen Vorfaktoren im rechten Teil der Formel 5.1 zusammen. Die Diffusions-Faltung wird auf jede Komponente der Magnetisierung separat angewendet. Das Ergebnis y dieser Operation ist um $N = 2$ Werte kürzer als die Eingabe x . Durch das zusätzliche Anhängen des ersten wie des letzten Magnetisierungswerts am Anfang bzw Ende von `m_array` wird sowohl das Problem der fehlenden Werte wie auch die Unterdrückung der Diffusion durch die Barriere gelöst.

```
r=D*dt/(dz)**2
diffvector=numpy.array([r, 1.0-2.0*r, r], dtype="Float64")
help_array=numpy.concatenate((m_array[:,1,...], m_array, m_array[-1:,...]))
for i in xrange(3):
    m_array[:,i]=numpy.correlate(help_array[:,i], diffvector, mode="valid")
```

Der Wert r darf nicht größer als 0,5 sein, um die Stabilitätsbedingung aus Gleichung 4.49 zu beachten. In numpy wird die Funktion `convolve` durch die Funktion `correlate` berechnet, welche ihrerseits auf optimierten Fortran-Routinen beruht [Oli06]. `correlate` ist genauso definiert, wie Formel 5.2, außer dass x_{i-j} zu x_{i+j} geändert wird. Für den spiegelsymmetrischen `diffvector` spielt dies keine Rolle, so wird `correlate` direkt aufgerufen.

Relaxation

Nach Formel 4.54 kann die Relaxation wie folgt berechnet werden.

```
m_array[:,2]*=numpy.exp(-dt/T2) # transversal relaxation
m_array[:,2]*=numpy.exp(-dt/T1) # longitudinal relaxation
m_array[:,2]-=numpy.expm1(-dt/T1)
```

`expm1(x)` ist die numerisch exaktere Implementation von $\exp(x) - 1$. Die zwei Multiplikationen können mit `diffvector` im Diffusionscode verrechnet werden, so bleibt von der Relaxationsberechnung nur die Subtraktionsoperation für M_z übrig.

Die transversale Magnetisierung zerfällt in der Wartezeit exponentiell mit der Formel 4.39. Für eine Abnahme der Quermagnetisierung auf etwa $10^{-3} \approx e^{-7}$ ergibt diese Formel $-7 = -\frac{2}{3}\gamma^2 g^2 \tau^3 D$, also für Wasser typischerweise $\tau = 240 \mu\text{s}$. Nur die Diffusion und Relaxation für die Longitudinal-Magnetisierung muss berechnet werden, M_z unterliegt nicht der Präzessionswirkung des statischen Magnetfeldes – die Transversal-Magnetisierung wird auf Null gesetzt. Deshalb wird für die langen Diffusions-Zeiträume ein stark reduzierter Code in der Funktion `diffusion_interval` (siehe Abschnitt A.2.1) eingesetzt:

```
dt=0.5/D*dz*dz
relaxationfactor=numpy.exp(-dt/T1)
relaxationconstant=-numpy.expm1(-dt/T1)
diffvector=numpy.array([0.5, 0.0, 0.5], dtype="Float64")*relaxationfactor
diffarray=numpy.concatenate((0.0, m_array[:,2], 0.0))
for i in xrange(int(t/dt)):
    # border conditions
    diffarray[0]=diffarray[1]
    diffarray[-1]=diffarray[-2]
    # diffusion and relaxation
    diffarray=correlate(diffarray, diffvector, mode="same")+relaxationconstant
m_array[:,2]=diffarray[1:-1]
m_array[:,2]=0.0
```

Die nach Formel 4.49 maximal zulässige Schrittweite dt wird gewählt, sie liegt typischerweise bei 1 bis 2 μs für Wasser. Das Rest-Zeitintervall durch die Zeitdiskretisierung mit der Schrittweite dt wird gegenüber den typischerweise mehr als 1000 Schritten vernachlässigt.

Präzession

Während des Pulses, der Totzeit und des Signalaufnahme-Zeitraums muss die Präzession durch das statische Magnetfeld und das B_1 -Feld des HF-Pulses berechnet werden. Die Präzession wirkt wie eine Drehung, sie lässt sich mit 3×3 -

Matrizen beschreiben. Zur Berechnung der Drehungen werden Euler-Matrizen verwendet, wie in Gleichung 4.50 dargestellt. Die Euler-Matrizen selbst sind in Formel 4.51 definiert. Der folgende Code berechnet die Drehmatrix m_i für die Zeitdauer dt eines B_0 -Feldes B_0 und eines HF-Pulses mit der Phase ϕ und der Feldstärke B_1 :

```
Beff=numpy.hypot(B1, B0)
sb=B1/Beff
cb=B0/Beff
# the precession
phi_t=Beff*gamma*dt
sc=numpy.sin(phi_t)
cc=numpy.cos(phi_t)
# rf phase
sa=numpy.sin(phi)
ca=numpy.cos(phi)
# backward projection
m1=numpy.array(((ca*cb, -sa, ca*sb),
                (sa*cb, ca, sa*sb),
                (-sb, 0, cb)), dtype="Float64")
# forward projection and precession
m2=numpy.array(((ca*cb*cc-sa*sc, sa*cb*cc+ca*sc, -sb*cc),
                (-ca*cb*sc-sa*cc, -sa*cb*sc+ca*cc, sb*sc),
                (ca*sb, sa*sb, cb)), dtype="Float64")
# the rotation matrix
mi=numpy.dot(m1, m2)
```

Diese Berechnung muss für jede Schicht durchgeführt werden.

Durch die Einschränkung auf $\phi=0$ wird der vorherige Code vereinfacht und umgeschrieben für Vektoren von B_0 -Feldern. Die Variablen sb , cb , sc und cc werden wie oben berechnet, doch hier für den ganzen Vektor $b0_array$ auf einmal:

```
Beff=numpy.hypot(B1, b0_array)
sb=B1/Beff
cb=B0/Beff
# the precession
phi_t=Beff*gamma*dt
sc=numpy.sin(phi_t)
cc=numpy.cos(phi_t)
sb2=sb*sb
cb2=cb*cb
m=numpy.array((cb2*cc+sb2, cb*sc, (1.0-cc)*sb*cb),
              (-cb*sc, cc, sb*sc),
              ((1.0-cc)*sb*cb, -sb*sc, sb2*cc+cb2),
              dtype="Float64").transpose((2,0,1))
m[Beff==0.0,...]=numpy.identity(3, dtype="Float64")
```

m ist ein dreidimensionales Feld, welches für jede Schicht (erster Index) im zweiten und dritten Index die Drehmatrix speichert. Diese Reihenfolge wird durch die Methode `transpose` erzeugt. Sind sowohl B_1 als ein Wert von $b0_array$ Null, so findet in der Berechnung für sb und cb eine Division durch Null statt. Numerik-Systeme nach dem IEEE-754 Standard tolerieren solche Rechenoperationen, indem sie einen speziellen Wert „NaN“ (Not-A-Number) als Resultat liefern, anstatt die weitere Berechnung abubrechen [Oli06]. Diese Werte werden in der letzten Zeile des Codes durch Einheits-Matrizen ersetzt, da ohne Magnetfeld keine Präzession stattfindet.

Für die geformten Pulse wird die gleiche Zeit- und Amplituden-Diskretisierung, die für die Hardware entwickelt wurde und in Abschnitt 3.5 beschrieben ist, verwendet. Die abschnittsweise konstanten B_1 -Felder werden schrittweise von der Funktion `pulsematrices` zu Matrizen zusammengefasst, die Drehung eines Zeitintervalls von `dt` Länge repräsentieren:

```
for i, mi in m_new:
    m[i, ...]=dot(mi, m[i, ...])
```

Diese Funktion arbeitet schichtweise das ganze Drehmatrizen-Feld ab.

Während des Pulses und der Signal-Aufnahme wird für jeden Zeitschritt

1. für jede Schicht die entsprechende Drehmatrix angewandt,
2. die Diffusions-Faltung durchgeführt und
3. der Relaxationseinfluss berechnet.

In der Funktion `apply_pulse` wird dieser Ablauf zusammengefasst.

Schichtweise kann die Drehmatrix auf die Magnetisierung analog zum vorigen Code angewendet werden:

```
for i in xrange(m_array.shape[0]):
    m_array[i]=dot(m[i], m_array[i])
```

Da typischerweise 10000 oder mehr Schichten berechnet werden, wurde eine deutlich schnelle Variante entwickelt:

```
m_array=(m.transpose((1,0,2))*m_array).T.sum(axis=0)
```

Dieser Code nutzt die numpy *Broadcast*-Regeln zur Indizierung der Feldeinträge, um die nötigen Rechenoperationen effektiv zu organisieren [Oli06]. Die Multiplikation `*` und die Addition `sum` wird so komplett von optimiertem Binär-Code ausgeführt.

Signalaufnahme

Nach dem Puls vergeht im Experiment eine unnutzbare Totzeit, bevor ein Signal störungsfrei aufgenommen werden kann. Die übliche Praxis zur Ermittlung der FID-Amplitude besteht in der Mittelung über mehrere ADC-Datenpunkte nach der Totzeit.

Dieser Vorgang kann auch durch Drehmatrizen implementiert werden: Nach dem geformten Puls mit $B_1 \neq 0$ wird ein Totzeit-Zeitintervall mit $B_1 = 0$ angehängt. Jetzt kann das Induktionssignal durch Aufsummierung der Transversalkomponenten erfolgen. Dies entspricht der zweiten Zeile in Formel 4.46:

```
# precession, diffusion, relaxation during deadtime
dwelltime=50e-9 #seconds: 20 MHz sampling rate
dwelltime_interval=pulse_matrices(b0_array, [[0,0, dwelltime]], dt)
fid_sum=m_array[:, :2].sum(axis=0)
for i in xrange(int(sample_interval/dwelltime)-1):
    m_array=apply_pulse(m_array, dwelltime_interval, D, T1)
    fid_sum+=m_array[:, :2].sum(axis=0)
```


`fid_sum` enthält nun das Signal von Real- und Imaginär-Teil der Quadraturdetektion. Oft reicht nur ein simulierter Datenpunkt in der Mitte des experimentellen Aufnahmezeitfensters, da die Simulation im Gegensatz zum Experiment rauschfrei ist. Mehrere Punkte für ein Aufnahmintervall oder das gesamte FID lassen sich durch das mehrfache Anwenden der Rotationsmatrix `dweltime_interval` errechnen.

Als Ergebnis des k-Raum-Formalismus aus Formel 4.47 lässt sich der gesamte FID im Gradienten auch über eine Fast-Fourier-Transformation (FFT) errechnen, jedoch werden Diffusion bzw. Relaxations-Effekte vernachlässigt – vorteilhaft ist aber die sehr schnelle Berechnung der FFT. Dieser Code berechnet das Zeitsignal aus dem transversalen Magnetisierungs-Profil, welches dem Frequenz- oder k-Raum entspricht:

```
# fft with zero padding (all fft functions are used in reverse direction)
fft_data=numpy.zeros((2**16,), dtype="complex")
fft_data.real[:m_array.shape[0]/2]=m_array[m_array.shape[0]/2:,0]
fft_data.imag[:m_array.shape[0]/2]=m_array[m_array.shape[0]/2:,1]
fft_data.real[-m_array.shape[0]/2:]=m_array[:m_array.shape[0]/2,0]
fft_data.imag[-m_array.shape[0]/2:]=m_array[:m_array.shape[0]/2,1]
# calculate fid
fid=numpy.fft.fft(fft_data)
# timescale for fid
fid_timerange=numpy.fft.fftfreq(fftno, dz*G*gamma/2.0/numpy.pi)
# sum up time signal in sample interval
fid_sum=fid[(fid_timerange>=11e-6) & (fid_timerange<17e-6)].sum() # complex sum
```

Zunächst werden die Daten umgeordnet, um den FFT-Konventionen zu entsprechen. Nach der eigentlichen FFT wird die Zeit-Skala aus der Gradientenstärke berechnet und die Summierung über den ausgewählten Zeitbereich durchgeführt, hier von 11 μ s bis 17 μ s.

Dieses Vorgehen zeigt deutlich die Bedeutung der räumlichen Diskretisierung `dz` für die Zeitaufösung: Die längste simulierbare Zeit ist also nach dem Nyquist-Theorem (freilich „rückwärts“ gelesen) $\frac{\pi}{\gamma \Delta z G}$, die höchste Zeitaufösung entsprechend $\frac{\pi}{\gamma z_0 G}$ mit z_0 als Länge des gesamten simulierten Bereich. Für einen Simulationsbereich von 1 mm mit 10000 Schichten sind die Grenzen dementsprechend 1,6 ms und 0,16 μ s.

5.1.2 Überprüfung des Simulations-Codes

Anfänglich wurden die Simulationen mit der ISUM Methode gerechnet [JSBM06]. Die dort verwandten Matrizen R_{RF} und R_Z sind sehr einfach zu implementieren, jedoch müssen die Zeitschritte klein sein. Gute Ergebnisse wurden mit 3 ns erzielt, um die gleichzeitige Drehung durch das Gradienten-Feld und das RF-Feld hinreichend genau zu berechnen. Aufbauend auf diesen Code entstanden die ersten Simulationen der vollen Bloch-Torrey Gleichung unter Verwendung der Formel 4.48. Die Ergebnisse dieses unoptimierten und langsamen Codes dienten als Referenz für die später eingeführten Optimierungen, z.B. die Euler-Winkel zur exakten Berechnung der Drehungen mit einem etwa zehnfachen Geschwindigkeitsvorteil.

Der Simulations-Code wurde ständig der steigenden Komplexität der Experimente angepasst. Effizientere Routinen wurden mit weniger effizienten, aber in der Literatur beschriebenen, abgeglichen und Näherungen auf ihre Grenzen und Zuverlässigkeit geprüft. Hier sei ein Beispiel herausgegriffen, welches eine Brücke zwischen üblichen SFG-Diffusometrie Experimenten und dieser Arbeit schlägt:

Zu Beginn der Messungen mit DAMARIS am Magnex-Gradienten (August 2005) wurde die unsymmetrische Form durch den negativen Fuß zu Beginn der Hahn- und Figure8-Echos das erste Mal in den hiesigen NMR-Labors beobachtet und zunächst als Eigenheit von DAMARIS und der neuen Hardware gewertet. Doch die in Bild 5.1 dargestellten Experimente und Simulationen zeigen die gleiche unsymmetrische Echo-Form. Diese werden ebenso von Kinchesh e.a. mit der Simulationssoftware GAMMA beschrieben [KSPR02]. Des weiteren wurde die Diffusions-Abschwächung dieser berechneten Echos mit Formel 4.39 sowie den Messdaten erfolgreich verglichen.

Nach E. Hahns Artikel von 1950 hat das Figure8-Echo sein Maximum bei $\alpha = 120^\circ$ (siehe Formel 4.16) [Hah50]. Für Pulse von $0,2 \mu\text{s}$ in schwachen Gradienten von 1 T/m konnte dieses Maximum reproduziert werden. Für Echos in starken Gradienten ist das Maximum bei größeren α zu finden. Der in dieser Arbeit entwickelte Simulationscode erzielt mit [KSPR02] vergleichbare Anregungswinkel α .

Das deutlich erkennbare Rauschen in den Messdaten der Abbildung 5.1 ist in erster Linie auf die in Abschnitt 3.6 beschriebene Störung von $1,6 \text{ MHz}$ zurückzuführen. Sie konnte nicht herausgefiltert werden, da auch die Echo-Form verändert würde. In den folgenden Experimenten wird die Störung durch einen digitalen Tiefpass-Filter unterdrückt, da die FID-Formen langer Pulse viel niedrigere Frequenzen aufweisen und somit nicht durch die Filterung beeinträchtigt werden.

In der Simulation bleiben Effekte durch die endliche Resonanz-Breite des Schwingkreises und nicht ideale Puls-Anstiegsflanken des Leistungs-Verstärker-Ausgangs unberücksichtigt. Da die Pulse der übrigen Simulationen wesentlich länger, schwächer und außerdem geformt sind, werden die Resonanzbreite und Puls-Anstiegszeiten durch den Leistungsverstärker im weiteren Verlauf der Arbeit nicht ins Gewicht fallen.

5.2 Primäres und Stimuliertes Echo

Das stimulierte Echo entsteht zum Zeitpunkt τ nach einem dritten Puls, der im Abstand t zum zweiten Puls des Figure8-Echos folgt (vgl. Bild 4.2). Typischerweise ist $t > \tau$. Bildet man das Verhältnis der beiden Echo-Höhen, so entsteht nach Formel 4.42 ein Ausdruck, der T_2 nicht mehr enthält.

An der Beispiel-Substanz Glycerin soll die Messung der Diffusionskonstante durch Bildung des Verhältnisses aus stimuliertem und primärem Echo demons-

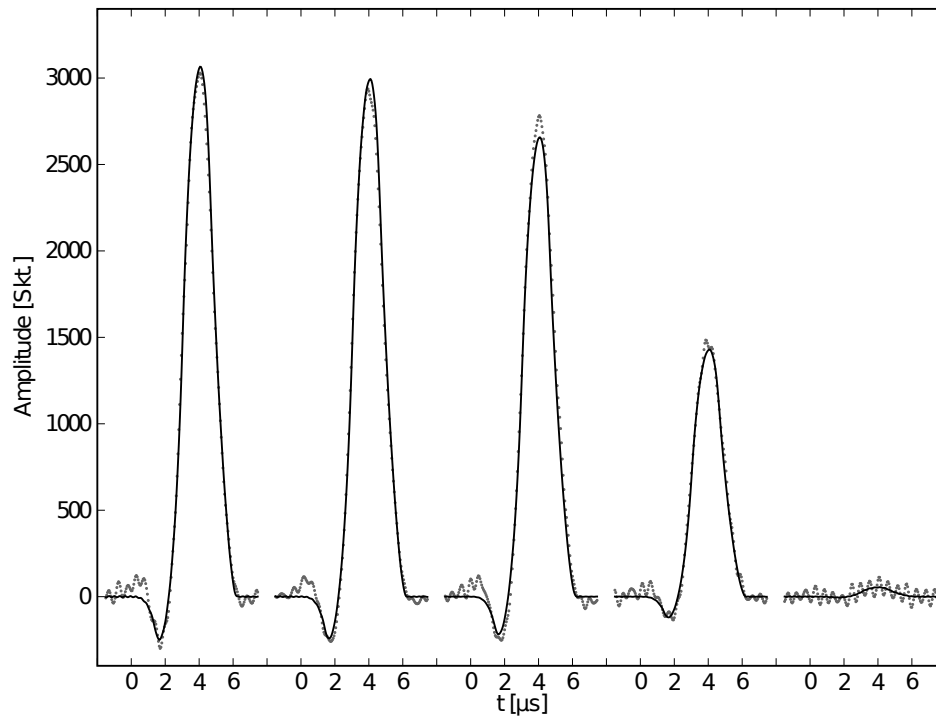


Abbildung 5.1: Simulierte und gemessene Figure8-Echos: Dargestellt sind von links nach rechts die Echos für Pulsabstände von 20, 35, 61, 107, sowie 188 μs in Wasser bei 25 °C. Der RF-Puls hat eine Länge von 1,6 μs und es wurde 50-fach akkumuliert. Die Datenpunkte sind Messungen, die durchgezogene Linie zeigt die Simulationsergebnisse. Deutlich zu sehen ist die zu langen Echozeiten abnehmende Asymmetrie der Echo-Form. Der ermittelte Diffusions-Koeffizient ist $2,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und die Feldstärke des Pulses in der Simulation ist $B_1=4,2 \text{ mT}$.

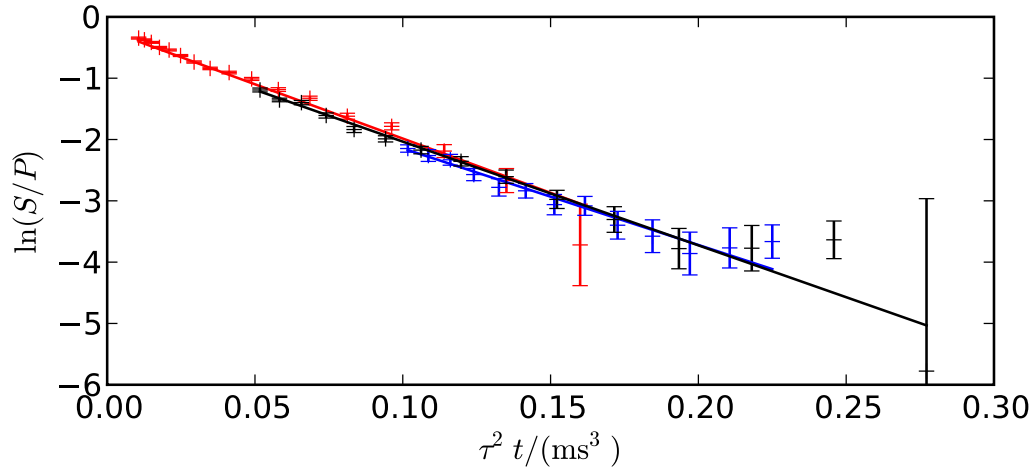


Abbildung 5.2: Diffusionsmessung an Glyzerin: Logarithmisches Höhenverhältnis von Stimuliertem Echo zu Primärem Echo aufgetragen gegen $\tau^2 t$ für drei verschiedene Werte von t : 1 ms (rot) , 5 ms (schwarz) und 10 ms (blau). Die Steigung ist proportional zu D .

| t/ms | $D/\cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ | $\Delta D/\cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ | Relativ-Fehler |
|---------------|---|--|----------------|
| 1 | 10,2 | 0,2 | 2% |
| 5 | 9,7 | 0,3 | 3% |
| 10 | 9,1 | 0,7 | 8% |

Tabelle 5.1: Aus den Steigungen in Auftragung 5.2 nach Formel 4.42 ermittelte Diffusionskoeffizienten für verschiedene t .

triert werden [MBM06, GRS⁺07]. Die Aufnahme der beiden Echos nutzt die Fähigkeit von DAMARIS mehrere Aufnahme-Zeitintervalle in einer Pulssequenz zu bearbeiten (siehe Abschnitt 2.4.4). Abbildung 5.2 zeigt die Proportionalität von $\ln(S/P)$ zu $\tau^2 t$ für $t=1, 5$ und 10 ms. Der Diffusionskoeffizient ist abhängig von t in Tabelle 5.1 aufgetragen. Der gewichtete Mittelwert liegt bei $10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Die transversale Relaxationsrate ist ca. 10 ms. Entsprechend des schwächeren Signals steigt der Fehler der Messung für größere t an. Der Literatur-Wert von $D=2,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ wurde um das vierfache überschritten [DOCV04]. Diese Diskrepanz kann durch gelöstes Wasser erklärt werden, da Glyzerin hygroskopisch ist. Zwar wurde das Glyzerin vor dem Abfüllen in Probenröhrchen getrocknet, jedoch erwiesen sich die abgeschmolzenen Proben als undicht. Der Diffusionskoeffizient von geringen Mengen von Wasser in Glyzerin ist $D=14 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, welches nahe am gemessenen Diffusionskoeffizienten liegt [DOCV04].

Die Messung der Echo-Verhältnisse wurde ebenso auf aushärtenden Zement angewandt [GFG⁺07]. Die starken statischen Feldgradienten bieten im Prinzip die Möglichkeit, die Diffusion der Komponenten mit kurzem T_2 besser zu beobachten als in PFG Experimenten [NGG⁺01]. Leider erwies sich die Methode in diesem

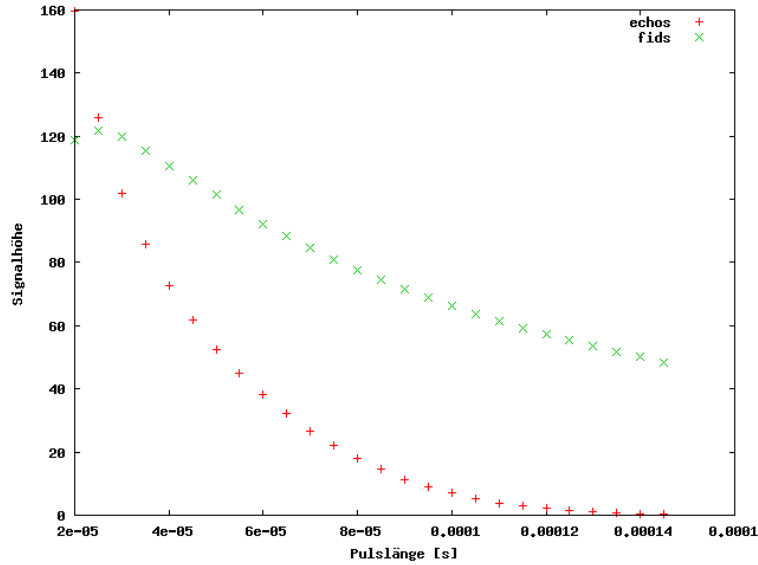


Abbildung 5.3: Simulations-Vergleich der FID-Signalstärke und der Echo-Höhe zweier Rechteckpulse abhängig von der Pulslänge. Mit steigender Pulslänge übertrifft die Höhe des FIDs die Höhe des Echos. Das Maximum der FID-Höhe bei 25 μs entsteht durch die verzögerte Signalaufnahme nach der Totzeit von 10 μs .

Fall nur als eingeschränkt brauchbar, da sich der T_2 -Einfluss in mehrkomponentigen Systemen durch die Verhältnisbildung nicht mehr vollständig eliminieren lässt.

Bei dieser Art von Experimenten wurde ein gravierender Fehler in den Zeitlängen der Pulsprogramm-Ausführung der PulseBlaster Karten entdeckt (siehe Abschnitt 2.4.3).

5.3 Schichtselektion

5.3.1 Echos versus FIDs

In einem inhomogenen B_0 -Feld entwickelt sich die Quermagnetisierung der Spins über das Proben-Volumen unterschiedlich. Die Amplitude eines breitbandigen FIDs aus einer breiten Anregungsschicht nimmt sehr schnell ab, da Magnetisierungs-Phasen miteinander destruktiv interferieren. In Echo-Experimenten [Hah50] wird diese Phasenauffächerung zu bestimmten Zeitpunkten wieder rückgängig gemacht und es entsteht ein makroskopisch messbares Signal, welches außerhalb der Totzeit nach dem zweiten Puls liegt. Im Gegensatz zum üblichen Vorgehen im Gradienten, das zur Optimierung des Signalfüllfaktors möglichst kurze Pulse nutzt, werden in den folgenden Experimenten lange Pulse genutzt, um dadurch

möglichst dünne Schichten anzuregen.

Bild 5.3 zeigt einen Vergleich zwischen den Signalhöhen von FIDs und Figure8-Echos mit steigender Pulslänge in einem Gradienten von 72,8 T/m und einer Diffusionskonstanten von $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Der Pulsabstand des Echos wurde gleich der Pulslänge gewählt. Für jede Pulslänge wurde das Signal durch die optimale B_1 -Feldstärke maximiert. Solange wie das FID innerhalb der Totzeit von 10 μs zerfällt, ist es schwächer als das Echo. Ab 25 μs wird es stärker als das Echo, da die Erzeugung des Echo-Signals während der viel längeren Echo-Pulssequenz von der Diffusionsabschwächung stärker betroffen ist.

5.3.2 FIDs im starken Gradienten

Damit die NMR-Signale aus einer genau definierten Schicht kommen, sind Pulsform und Pulslänge entscheidend. Diese Arbeit beschränkt sich auf Pulsformen, die Abschnitten der Sinc-Funktion nach Formel 3.5 entsprechen. Dabei wird die halbe Länge des Hauptmaximums als Pulslänge bezeichnet, da der Kehrwert dieser Pulslänge die Breite des Anregungsspektrums ist. Der Ausschnitt aus der Sinc-Funktion wird durch die Angabe von `left_side-right_side` festgelegt. So bezeichnet 1-1 eine Pulsform der zweifachen Pulslänge, die nur aus dem Hauptmaximum besteht. Entsprechend ergibt 3-1 zwei vorangestellte Seitenmaxima und das Hauptmaximum, also eine Gesamtlänge von vier Pulsängen.

Die Variation des Anregungswinkels zur Maximierung des Signals muss im statischen Gradienten nur über die Puls-Feldstärke erfolgen, um die Breite der Anregungsschicht nicht zu verändern. Durch die Pulsformungs-Elektronik ist es möglich, die Feldstärke linear in kleinen Schritten zu variieren (siehe Abschnitt 3.5). Die angegebenen B_1 Werte sind die jeweiligen B_1 -Amplituden im Hauptmaximum der Sinc-Funktion. Für verschiedene Pulsängen und Formen sind in den Bildern 5.4 und 5.5 die Höhen der FIDs abhängig von der B_1 Feldstärke aufgetragen. Auffällig ist, dass die Amplitude des FID zwar in regelmäßigen Abständen maximal wird, jedoch die Extremalwerte nicht gleich sind und teilweise sogar zunehmen. Dieses Phänomen lässt sich gut in Übereinstimmung mit den Experimenten simulieren. Aus diesen Rechnungen kann die B_1 -Feldstärke bestimmt werden, die experimentell schwer unmittelbar messbar ist (z.B. kalibrierter Abgriff der Spannung an der Spule). Die Messwerte sind entsprechend den Amplituden und der Feldstärken der Simulationsergebnisse skaliert. Die RF-Feldstärken und gemessenen Signalamplituden sind im Nachhinein nicht mehr exakt vergleichbar. Die Messungen sind an verschiedenen Tagen zur Vorbereitung der in Abschnitt 5.4 vorgestellten Experimente gemacht worden, so wurden die instrumentellen Einstellungen (manueller Abschwächer und Abstimmung des Probenkopfes) zwischenzeitlich leicht geändert. Die Verhältnisse der gemessenen Amplituden stimmen mit einer Genauigkeit von 10% mit den Simulationen überein (mit Ausnahme der in Bild 5.6 dargestellten 90 μs Messreihe, bei der das B_1 -Feld einen Faktor 2 niedriger ist).

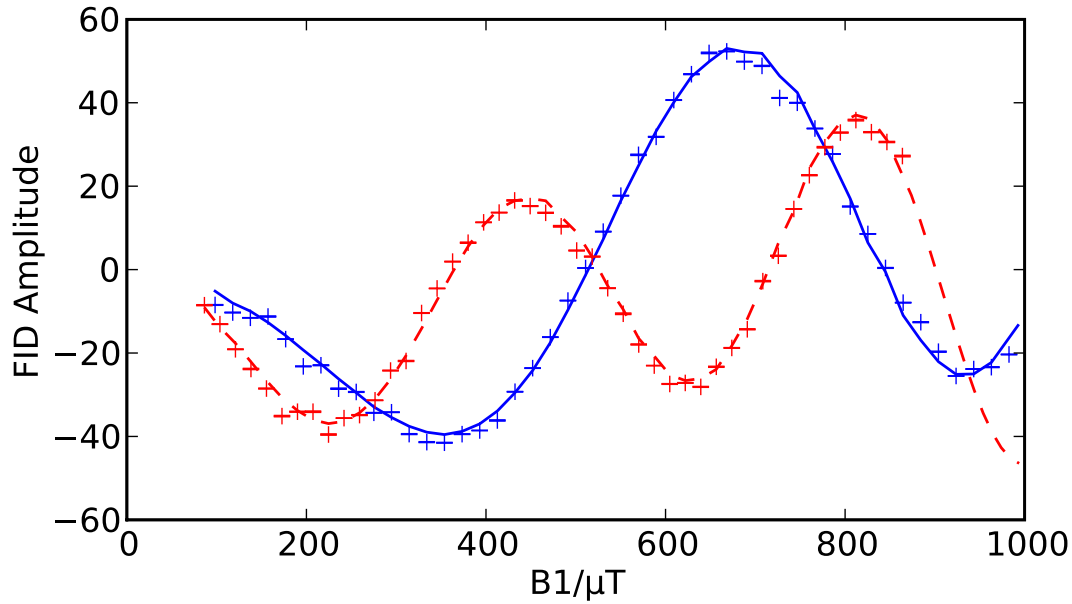


Abbildung 5.4: B_1 Feld-Abhängigkeit von FID-Höhen nach 40 μs (durchgezogene blaue Linie) und 60 (gestrichelte rote Linie) 3-1 Sinc-Pulsen durch Messung und Simulation. Die Höhe wurde im Intervall zwischen 11 und 13 μs nach dem Puls gemessen.

In Abbildung 5.6 sind die Magnetisierungskomponenten entlang der z-Achse zu unterschiedlichen RF-Feldstärken aufgetragen. Die Magnetisierung am Ort $z = 0$ verhält sich analog zur Formel 4.16 wie $\alpha = \gamma B_1 \int \text{Pulsform}(t) dt$, so sind im folgenden auch die Winkel berechnet worden. Zum FID trägt die x-Komponente nicht bei, da sie als ungerade Funktion bei der Bildung des Integrals über die z-Achse Null ergibt. Es wird deutlich, dass sich die Bildung des Maximums des FID-Signals grundlegend vom homogenen Feld unterscheidet: Die entstehende positive Quermagnetisierung bei 90° wird komplett durch die Seitenmaxima mit entgegengesetztem Vorzeichen aufgewogen. Erst wenn die Quermagnetisierung in der Mitte das gleiche Vorzeichen hat, erreicht das FID-Signal sein Maximum. Das Profil der Quermagnetisierung ist bei 240° fast trapezförmig mit kleinen Nebenmaxima und entspricht nicht mehr der Fourier-Transformation des RF-Pulses (vgl. 20° Profil). Hingegen ist das Profil der Longitudinalmagnetisierung glockenförmig ohne nennenswerte Nebenmaxima.

Dadurch, dass das der Totzeit folgende Aufnahme-Zeitfenster wie ein Bandpass für Magnetisierungs-Komponenten wirkt (vgl. 4.45), ist es entscheidend für die Simulationen, den Signalaufnahme-Zeitraum exakt zu berücksichtigen. Die Diffusion unterdrückt die Seitenmaxima und verringert die Höhe der Longitudinal- sowie Transversal-Magnetisierung. Innerhalb des kurzen Zeitraums von 180 μs hat die Relaxation für ein T_1 bzw. T_2 von ca. 3 s keinen Einfluss, die Abschwächung beträgt nach Formel 4.54: $\exp(-180 \mu\text{s}/3 \text{ s}) = 1 - 6 \cdot 10^{-5}$.

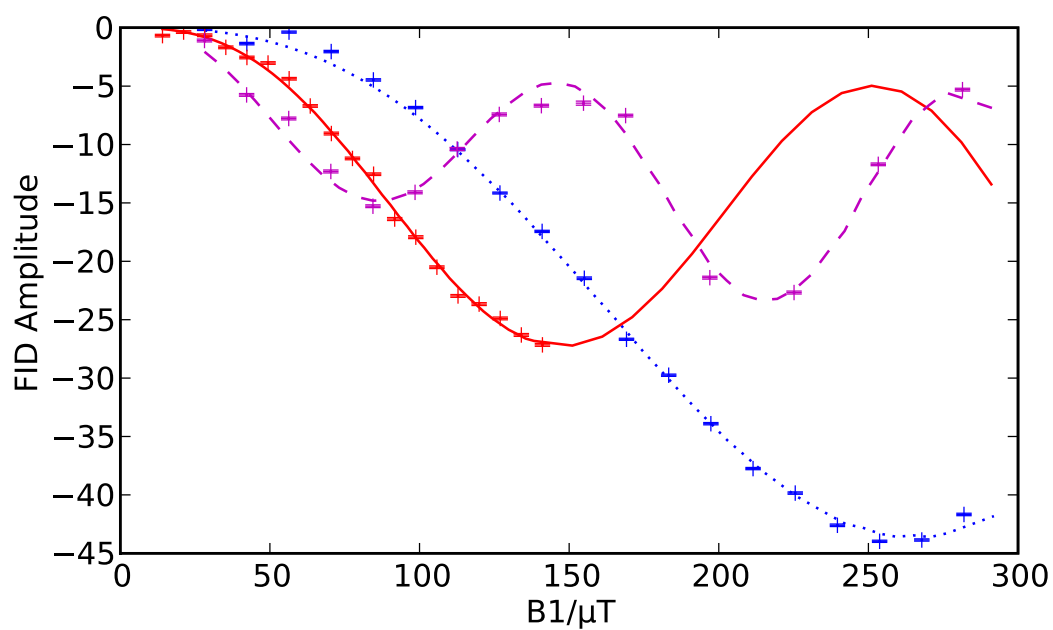


Abbildung 5.5: B_1 Abhängigkeit von FID-Höhen nach 50 μs (gepunktete blaue Linie), 90 μs (durchgezogene rote Linie) und 150 μs (gestrichelte violette Linie) 1-1 Sinc-Pulsen durch Messung und Simulation. Die Höhe wurde im Intervall zwischen 10 und 15 μs nach dem Puls gemessen. Das längere Intervall erhöht die Genauigkeit der Signalhöhe insbesondere für 150 μs Puls-Messungen.

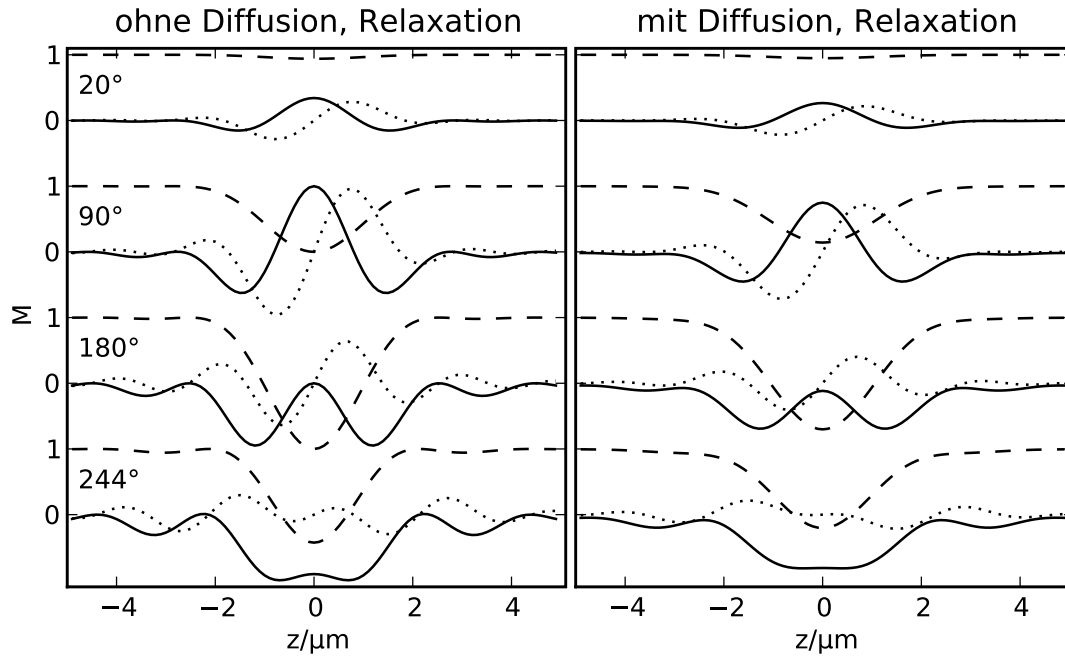


Abbildung 5.6: Magnetisierungs-Profile für verschiedene B_1 -Feldstärken des 1-1-Sinc 90 μ s-Pulses aus Abbildung 5.5. Dargestellt sind M_x (gepunktete Linie), M_y (durchgezogene Linie), M_z (gestrichelte Linie) für die Feldstärken 12 μ T (20°), 55 μ T (90°), 111 μ T (180°) und 150 μ T (244°). Erst bei 244° wird das FID Signal maximal. $T_1 = 3,37$ s und $D = 2,13 \cdot 10^{-9}$ m²/s wurden im rechten Bild den Verhältnissen im Wasser bei 25° C angepasst.

5.3.3 Grenzen der Schichtselektion

Die experimentelle Überprüfung setzt ein geeignetes Phantom voraus. Um die Breite der Anregungsschicht zu messen, wurde der Übergang zwischen Flüssigkeit und Küvetten-Boden genutzt. Ist die Küvette perfekt parallel zu den B_0 -Isolinien ausgerichtet, so wird das Schichtprofil die Breite des Übergangs bestimmen (siehe obere Skizze in Abbildung 3.4).

Diese Grenzen wurden in der Bachelor-Arbeit von Holger Benjamin Kresse ausgetestet [Kre08]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Probenkopf um die Justiermechanik (siehe Abschnitt 3.4.1) erweitert und die HF-Elektronik zur Formung von HF-Pulsen aufgebaut (siehe Abschnitt 3.5). Bei Rechteck-Pulsen sind Seitenmaxima der Anregungsschicht zu erwarten, welche mit geformten Pulsen unterdrückt werden können. In der Bachelor-Arbeit werden dazu Berechnungen und Messungen vorgestellt. Qualitativ ließen sich die Ergebnisse im Rahmen der Fourier-Näherung, vorgestellt in Abschnitt 4.4.2, erklären. Es gelang, die Seitenmaxima zu unterdrücken, jedoch musste erkannt werden, dass die Fourier-Näherung die Form der FIDs und den Zusammenhang zwischen Pulslänge und Anregungsschichtdicke nicht erklären konnte. Die Ursache wurde im Anschluss an die Bachelor-Arbeit vom Autor erforscht und ist in Abschnitt 5.3.2 theoretisch beschrieben.

Jedoch ist nicht nur die Dicke der Anregungsschicht von Interesse für die Fragestellung dieser Arbeit, sondern der möglichst exakt definierte Abstand von der Diffusions-Barriere, also dem Küvetten-Boden. Die Genauigkeit wird beeinträchtigt durch

- Verkipfung der Küvette,
- Positionierungsfehler des Schrittmotors und
- Positionsdriften durch thermische Ausdehnung.

Die Justiermechanik ist in der Lage, eine Genauigkeit von $2\text{ }\mu\text{m}$ zu erzielen. Der Schrittmotor wurde auf Zuverlässigkeit getestet und sein Positionierfehler beträgt weniger als eine Schrittlänge von $1\text{ }\mu\text{m}$ bei einer Bewegung in die gleiche Richtung. Wie in Abschnitt 3.3.2 dargestellt, führt die Änderung der Raumtemperatur um $0,1\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Verschiebung von $3\text{ }\mu\text{m}$. Damit sind längere Messungen ($> 20\text{ min}$) anfällig für Positions-Driften.

Die Messzeit für ein Küvetten-Boden-Profil sollte aus diesem Grunde und zur Beschleunigung des Justiervorgangs so kurz wie möglich gehalten werden. In Abbildung 5.7 sind die Frequenz- und die Positions-Variationsmethode gegenübergestellt. Die Positions-Variationsmethode wurde bereits in Abschnitt 3.2.1 vorgestellt. Sie ist beschränkt durch die Dauer und Genauigkeit einer Neupositionierung. Der minimale Abstand der Messpunkte ist durch die Schrittweite auf $1,7\text{ }\mu\text{m}$ festgelegt.

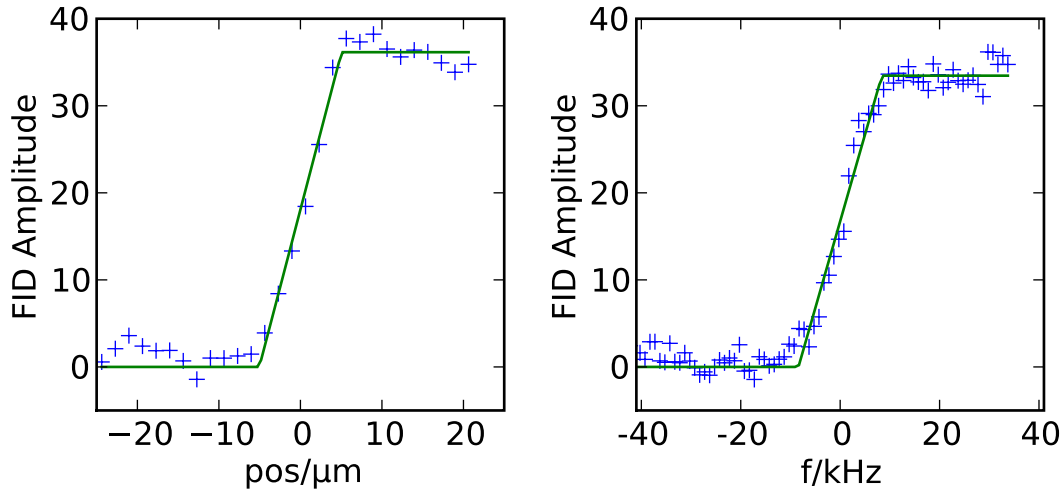


Abbildung 5.7: Positions- und Justierungskontrolle: Für große Verschiebungen bzw. Verkippungen ist die mechanische Positionierung zur Messung des Profils geeignet (linkes Bild, Flankenbreite: 10 μm , Aufnahmezeit: 35 min). Für kleine Orts-Variationen ist die frequenzbasierte Profilmessung vorteilhaft. 10 kHz entsprechen 3,2 μm (rechtes Bild, Flankenbreite: 5,4 μm , Aufnahmezeit: 14 min)

Die Frequenz-Variation nutzt die lineare Beziehung zwischen Larmor-Frequenz und Position der B_0 -Feld Isofläche bei konstantem Gradienten aus. Durch die Frequenz-Ansteuerung der PTS-Dekade (siehe Abschnitt 2.4.6) kann die Position mit der großen Genauigkeit des Frequenzgenerators innerhalb der Resonanzbreite des HF-Schwingkreises gewählt werden. Dies ermöglicht eine Positionswahl innerhalb von etwa ± 500 kHz, bzw. ± 160 μm , entsprechend der Charakteristik aus Abbildung 3.16. Allerdings wird durch die abfallende Signalintensität mit größerem Frequenz-Offset die Form des Profils verzerrt. Für die Überwachung der Küvetten-Position und Verkippung reicht bereits ein Zehntel dieses Bereichs.

Durch die Einstellung unterschiedlicher Frequenzen ist es möglich, schnell hintereinander verschiedene Positionen abzufragen, ohne vor jeder einzelnen Messung die Relaxationszeit abwarten zu müssen. Dieses Konzept wird bereits seit langem in der klinischen Magnetresonanz-Tomographie für die Mehrschichtbildgebung genutzt [VD96]. So ist eine hohe Zahl von Messpunkten und Akkumulationen in kurzer Zeit realisierbar.

In Abbildung 5.7 ist eine lineare Flanke eingezeichnet, deren Breite als Verkippungsmaß und Mitte als Referenzpunkt für abstandsabhängige Messungen genutzt wird. Für die Justierung wie die Referenzmessungen wurde automatisiert in einem DAMARIS-Experiment Skript die Flanke an die Messdaten angepasst und daraus dann die notwendigen Korrektur-Parameter für die Neupositionierung bestimmt (siehe Anhang A.1.2):

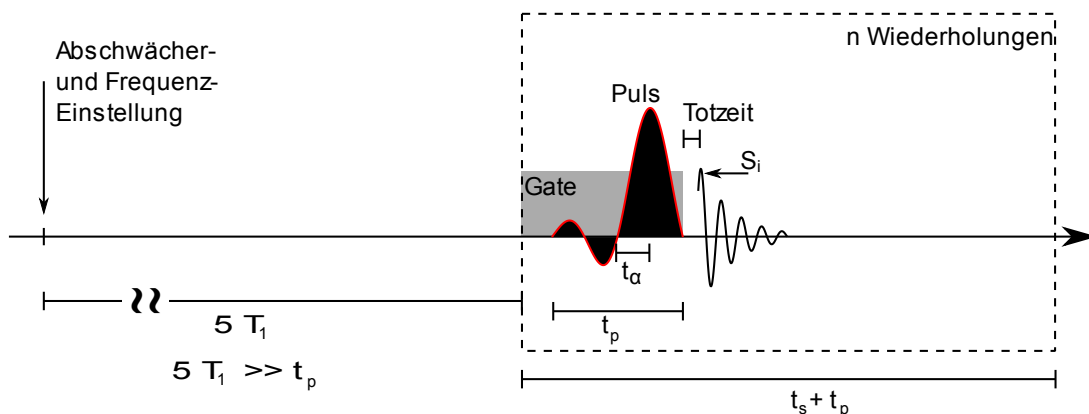


Abbildung 5.8: Pulsfolge der periodischen Anregung. t_s ist die Wartezeit zwischen den Pulsen und beinhaltet die Zeit der Signalaufnahme, allerdings nicht die Länge des Pulses t_p . Der DAMARIS Code ist im Anhang A.1 zu finden.

```
def slope_function(p):
    # p=[position in kHz, slope_width in kHz, amplitude]
    model=(x-(p[0]*1e3))/(p[1]*1e3) # slope
    model[model<-0.5]=-0.5 # floor
    model[model>0.5]=0.5 # ceiling
    model+=0.5
    return y-model*p[2] # return difference to minimize

x,y=data["Profile"].get_xydata()
# initial guess: 0 offset, 8kHz slope width, 35 digits amplitude
start_parameters=[0, 8, 35]
opt_result=scipy.optimize.leastsq(slope_function, start_parameters)
print opt_result[0]
```

Dieses Verfahren wurde auch zur Messung der Positionsschwankungen kleiner als 10 μm , die in Abschnitt 3.3.2 erwähnt wurden, angewendet.

5.4 Periodische schichtselektive Anregung

Die Puls-Sequenz für die periodischen Anregungsexperimente an dünnen Schichten ist in Abbildung 5.8 dargestellt und im Anhang A.1 aufgelistet. Die Pulsformung mit DAMARIS wird ausführlich in Abschnitt 3.5 besprochen. Die Pulsfolge- und Pulse-Shaping-Funktionen wurden in der Datei `sinc_shape.py` zentral gespeichert und von den einzelnen Experiment-Skripten für alle folgenden Messungen importiert.

Für die Experimente zur periodischen Anregung wurde demineralisiertes Wasser technischer Reinheit (Phönix GmbH, Sundern) genutzt. Das Wasser wurde abgekocht und heiß in eine 60 mL-Spritze eingefüllt, welche an die Küvettenzuleitung, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, angeschraubt wurde.

Die im folgenden dargestellten Experimente wurden in der Mitte der 2 mm hohen Küvette aus Kapitel 3.4.1 durchgeführt. Die Temperatur war während einer

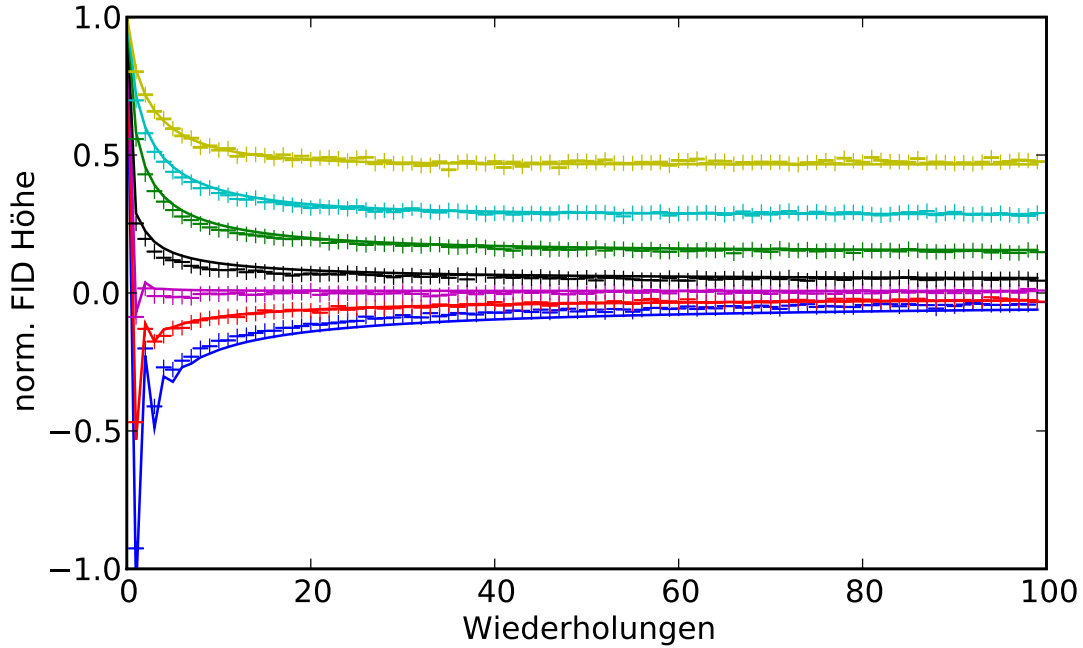


Abbildung 5.9: Anregungszonen-Breite: $16\text{ }\mu\text{m}$ (Sinc-1-1 Pulsform, $20\text{ }\mu\text{s}$ Pulslänge, 500 Akkumulationen), von oben nach unten: $t_s = 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2\text{ ms}$, durchgezogene Linien: Simulation mit Parametern: $D = 3,4 \cdot 10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$, $T_1 = 3,2\text{ s}$, $B_1 = 420\text{ }\mu\text{T}$. Der Vorzeichenwechsel der Modulation ist auf das ungünstige Verhältnis von Schichtdicke und der Skalenlänge $\sqrt{2Dt_s}$ zurückzuführen, welches in Abschnitt 5.4.2 diskutiert wird.

Messreihe durch warme Druckluft-Zufuhr auf ca. $22\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten.

Die angeregten Volumina sind flache Scheiben mit einem Durchmesser von 1 cm und einer durch die Pulslänge einstellbaren Dicke Δz : $16\text{ }\mu\text{m}$, $6,4\text{ }\mu\text{m}$ und $3,6\text{ }\mu\text{m}$ für $t_\alpha = 20\text{ }\mu\text{s}$, $60\text{ }\mu\text{s}$ und $90\text{ }\mu\text{s}$. Für jede Schichtdicke wurden Experimente bei verschiedenen Periodenlängen t_s durchgeführt.

Bevor die eigentliche Messung durchgeführt wurde, wurde die geeignete Pulsfeldstärke B_1 mit Hilfe der Pulsformungs-Elektronik, sorgfältig bestimmt. Damit wurde sichergestellt, dass das FID-Signal-Maximum mit dem niedrigsten B_1 -Feld (entsprechend einem Anregungswinkel von 244° in der Mitte der Schicht) gewählt wurde (vgl. Abschnitt 5.3.2).

In Abbildungen 5.9 bis 5.11 sind die Messergebnisse dargestellt. Je länger t_s ist, desto schneller stellt sich der Gleichgewichtswert der Periodischen Anregung ein. Im folgenden wird als experimenteller Gleichgewichtswert der Mittelwert der FID Amplituden 80–100 genutzt. Für einige Werte von t_s sind die Gleichgewichtswerte in Tabelle 5.2 aufgetragen. In Abwesenheit von Diffusionseffekten würde sich die longitudinale Magnetisierung nach Formel 4.54 allein durch Relaxation zu $1 - \exp(-t_s/T_1)$ erholen („Saturation-Recovery“). Das Verhältnis von gemes-

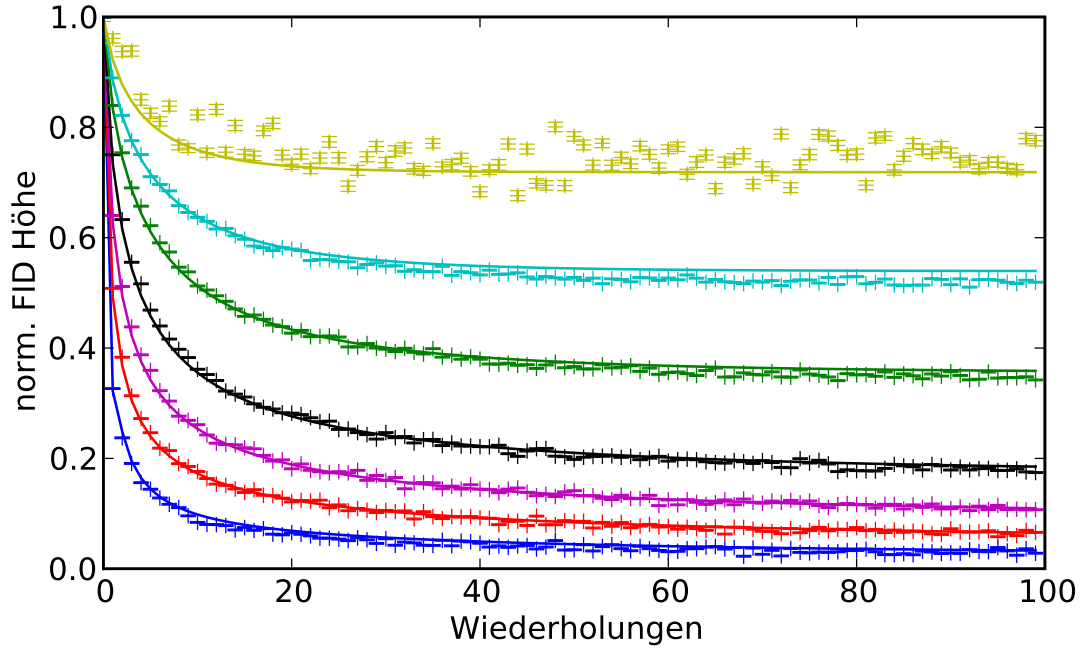


Abbildung 5.10: Anregungszonen-Breite: $6,4 \mu\text{m}$, (Sinc-1-1 Pulsform, $50 \mu\text{s}$ Pulslänge, 300 Akkumulationen) von oben nach unten: 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2 ms, 9 Akkumulationen für 200 ms als Beispiel für statistische Fehler in der Messung, durchgezogene Linien: Simulation mit Parametern: $D = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $T_1 = 2,3 \text{ s}$, $B_1 = 170 \mu\text{T}$

| Abbildung | $t_\alpha / \mu\text{s}$ | Schichtdicke / μm | $t_s = 2 \text{ ms}$ | $t_s = 10 \text{ ms}$ | $t_s = 100 \text{ ms}$ |
|-----------|--------------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| 5.9 | 20 | 16 | 4,3% (-66) | 0,4% (1,5) | 29%(9) |
| 5.10 | 50 | 6,4 | 3,0% (47) | 11% (35) | 52%(16) |
| 5.11 | 90 | 3,6 | 6,6% (102) | 16%(53) | 63%(20) |

Tabelle 5.2: Gleichgewichtswerte (Mittelwert der FID Amplituden 80–100 relativ zum ersten FID) der periodischen Anregungs-Messungen. Die Zahlen in Klammern geben das Verhältnis des Gleichgewichtswerts zum erwarteten Signal in Abwesenheit von Diffusion.

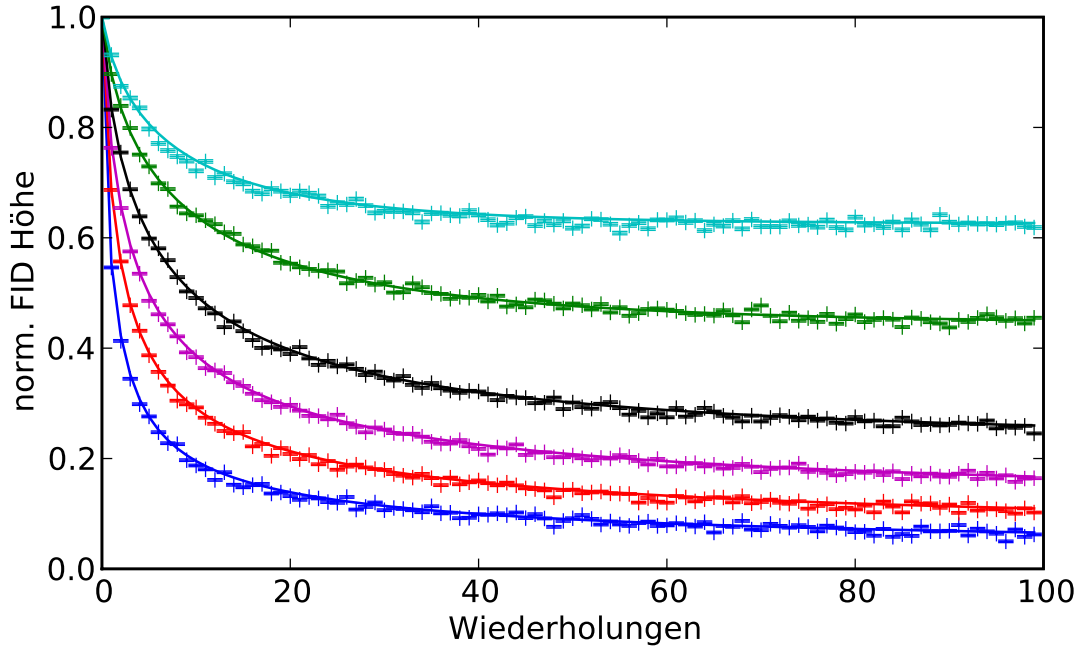


Abbildung 5.11: Anregungszonen-Breite: $3,6 \mu\text{m}$ (Sinc-1-1 Pulsform, $90 \mu\text{s}$ Pulslänge, 500 Akkumulationen), von oben nach unten: $t_s = 100, 50, 20, 10, 5, 2 \text{ ms}$, Durchgezogene Linien: Simulation mit Parametern: $D = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, $T_1 = 2,9 \text{ s}$, $B_1 = 150 \mu\text{T}$

senem Signal mit Diffusion und diesem Wert ist in Klammern notiert. Es wird also durch den Diffusions-Bilanz-Effekt eine Signal-Verstärkung um den Faktor 100 erzielt.

In Abbildung 5.12 sind diese Signalverstärkungsfaktoren im Vergleich mit denen aufgetragen, die sich aus einer einfachen Saturation-Recovery-Abschätzung unter Zugrundelegung der scheinbaren Relaxationszeit $T_{1\text{Diff}}$ aus [NWN04] ergeben. Der Vergleich zeigt, dass die Modulationsamplituden in Folge der außerhalb der Anregungsschicht vorhandenen Magnetisierung aus den vorhergehenden Pulsen zwar verringert sind, aber immer noch eine um Größenordnungen höhere Modulationsamplitude beobachtet wird, als sie auf der Basis des Volumen- T_1 zu erwarten wäre.

5.4.1 Modellierung

Die Simulation der periodischen Pulse nutzte die Funktionen, die im Anhang A.2.1 aufgelistet sind. Beginnend mit einer vollständig relaxierten Probe von 2 mm Breite wurden in regelmäßigen Abständen Pulse angewandt und die komplexen FID-Höhen nach einer Totzeit errechnet. Jedes FID ist so skaliert, dass das erste FID die Höhe 1 hat. Dies geschieht durch komplexe Division aller FID-Höhen durch den komplexen Wert des ersten FIDs.

Das Modell wurde so parametrisiert, dass mit Hilfe des Levenberg-Marquardt

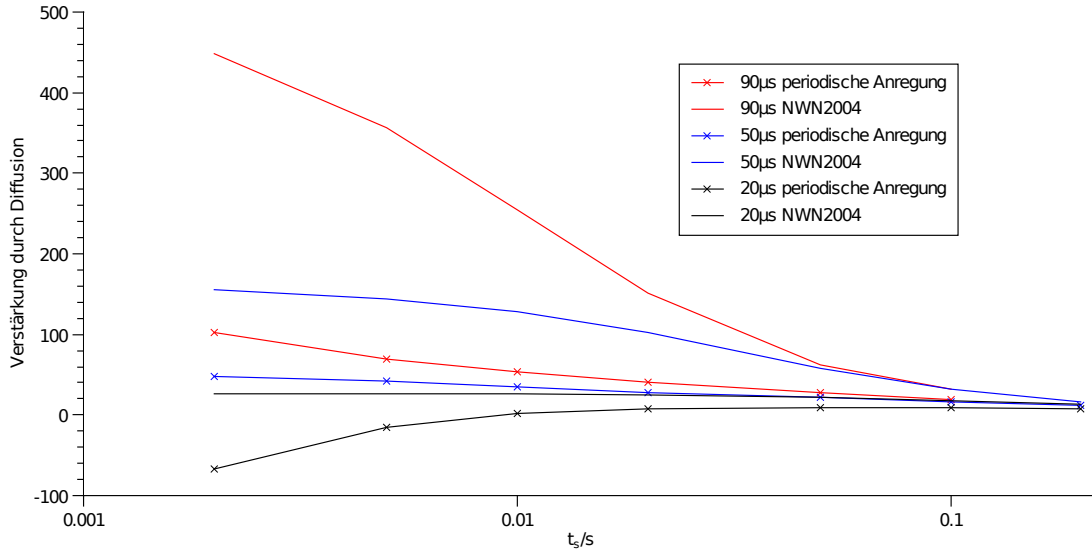


Abbildung 5.12: Vergleich der bei periodischer Anregung gemessenen Signalverstärkung mit den auf der Basis von $T_{1\text{Diff}}$ erwarteten Verstärkung. Das nach Formel (14) aus [NWN04] berechnete $T_{1\text{Diff}}$ entspricht dem Magnetisierungsaufbauverhalten bei einer vollständig relaxierten Probe und berücksichtigt die Effekte vorangegangener Pulse nicht.

Algorithmus [PTVF07] und der Methode der kleinsten Quadrate die Parameter an experimentelle Daten angepasst werden konnten. Der Optimierungs-Code ist im Anhang A.3.2 gelistet.

Für die periodischen Experimente sind die Zeiten in der Pulssequenz und die Pulsform sehr genau bekannt, jedoch nicht die exakte B_1 Feldstärke (vgl. Abschnitt 5.3.2). Von ihr ist bekannt, dass sie in der Nähe des ersten Maximums wie in Abbildung 5.5 liegt. Ein sinnvoller Schätzwert lässt sich aus den Messungen und Simulationen von Abschnitt 5.3.2 entnehmen. Als Startwert für D und T_1 wurden Literaturwerte genutzt: $D = 2,13 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und $T_1 = 3,12 \text{ s}$ [HHS00, SC58].

Die so ermittelten optimalen Parameter sind in der Tabelle 5.3 angegeben. Die 90 μs Messung liegt am nächsten an der Literatur-Diffusionskonstante. Je kleiner die Pulslänge wird, desto höher wird der ermittelte Diffusionskonstante, obwohl die Temperatur hinreichend konstant gehalten wurde.

Die Resultate ließen sich mit dem Sättigungs-Modell (siehe Abschnitt 5.1) nur schlecht oder gar nicht beschreiben: Die in Bild 5.11 dargestellte Messung mit 90 μs Pulsen ließ sich mit einer Diffusionskonstante von $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und einer Relaxationszeit von 3 s simulieren, doch war die Diffusionskonstante zu klein, erwartet wurde ca. $2,13 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ für 22 °C. Des weiteren konnte die Datenreihe der 50 μs -Pulse (Abb. 5.10) nicht überzeugend durch einen einzigen Para-

| Abbildung | $t_a/\mu\text{s}$ | Schichtdicke/ μm | $D/10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$ | T_1/s | $B_1/\mu\text{T}$ |
|-----------|-------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------|-------------------|
| 5.9 | 20 | 16 | 3,4 | 3,2 | 420 |
| 5.10 | 50 | 6,4 | 2,7 | 2,3 | 170 |
| 5.11 | 90 | 3,6 | 2,1 | 2,9 | 150 |

Tabelle 5.3: Fit Parameter für die Simulation der periodischen Anregungen mit den Messungen. Die Simulationsergebnisse sind als durchgezogene Linien in den jeweiligen Abbildungen dargestellt.

meter-Satz beschrieben werden. Insbesondere die negativen Ergebnisse der 20 μs Messungen (Abb. 5.9) waren völlig unerwartet. Verschiedene phänomenologische Modellerweiterungen (Einführung einer negativen „Sättigung“ und negativer „Sidelobes“ des Anregungsprofils) schlugen fehl. Erst die detaillierte Berechnung der Wirkung eines Pulses, wie sie in Abschnitt 5.1 vorgestellt ist, ermöglichte die Beschreibung der Experimente durch ein einziges, konsistentes Modell.

In Anbetracht der Schwierigkeiten mit dem Sättigungs-basierten Modell wurde diese Übereinstimmung aus drei Gründen als großer Erfolg gewertet:

- Ein Parametersatz beschreibt Messungen mit einem t_s von 2 bis 200 ms.
- Die Diffusionskonstanten ergeben sich für die Messungen mit 50 μs und 90 μs in der richtigen Größenordnung.
- Die 20 μs Messung lässt sich ebenso detailgetreu modellieren.

5.4.2 Magnetisierungs-Profile

Aus der Simulation lassen sich die M_z -Profile zu beliebigen Zeitpunkten abrufen. Hier soll ein genauerer Blick auf die 3,6 μm (90 μs)-Simulation mit $t_s = 100\text{ ms}$ aus Bild 5.11 geworfen werden; die Parameter sind in Tabelle 5.3 gelistet.

In Abbildung 5.13 sind die Profile der longitudinalen Magnetisierung nach dem ersten Puls und nach t_s – also direkt vor dem zweiten Puls – aufgetragen. Die Skalenlänge $\sqrt{2Dt_s} = 20,5\text{ }\mu\text{m}$ ist gut zu erkennen.

Die Sättigungs-Gedächtnislänge $\sqrt{2DT_1} = 110\text{ }\mu\text{m}$ ist in Abbildung 5.14 in Kombination mit einer weiteren Gauss-Kurve der Breite 30 μs wiederzufinden. Dieser Beitrag kann als Kombination der Auswirkungen der letzten vier Pulse gedeutet werden. Die Summe dieser Kurven (grün) ist nahezu deckungsgleich mit dem blau eingezeichneten M_z -Profil.

Die Länge $\sqrt{2Dt_s}$ beeinflusst stark die Einstellung des Gleichgewicht-Werts. Dies ist sehr deutlich an der 16 μm (20 μs)-Messreihe in 5.9 zu sehen. Mit dem vergleichsweise breiten Puls wird eine große Menge an gesättigter oder invertierter longitudinale Magnetisierung M_z erzeugt. Bei hinreichend kleinem t_s kann diese nicht schnell genug aus der Anregungs-Schicht entweichen, um ein $M_z > 0$

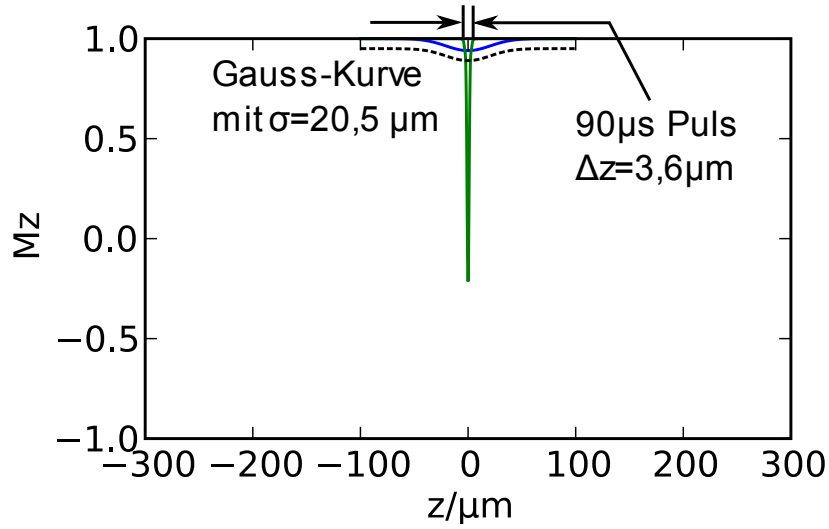


Abbildung 5.13: Simulation eines periodischen Experiments mit $t_s = 100$ ms ($D = 2,1 \cdot 10^{-9}$ m²/s, $T_1 = 2,9$ s). Gezeigt ist die Verteilung von M_z nach dem ersten Puls (groß, grün) und direkt vor dem zweiten Puls (klein, blau). Sie hat die Form einer Gauss-Kurve (gestrichelt, leicht nach unten versetzt) mit $\sqrt{2Dt_s} = 20,5$ μm.

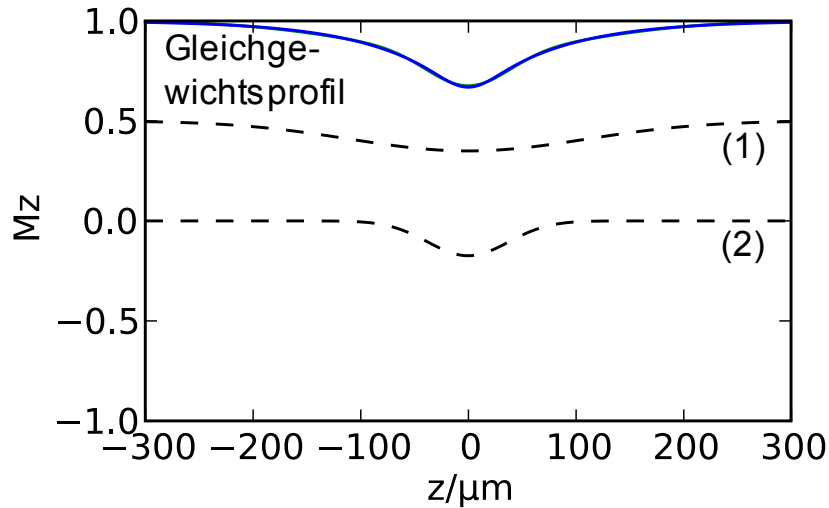


Abbildung 5.14: M_z -Profil (blau, obere Kurve) im Gleichgewicht (vor dem 99sten Puls) ($D = 2,1 \cdot 10^{-9}$ m²/s, $T_1 = 2,9$ s). Die Verteilung entspricht Kombination (grün) einer Gauss-Kurve (1) mit $\sqrt{2DT_1} = 110$ μm (Höhe: 0,15) und einer weiteren Gauss-Kurve (2) von 37 μm (Höhe: 0,17), welche als das Ergebnis der letzten Pulse gedeutet werden kann.

zu erreichen. So wird das Signal erst dann nicht-negativ, wenn $\sqrt{2Dt_s}$ wieder vergleichbar mit der Pulsbreite ist, was für $t_s \approx 50$ ms ist.

5.5 Einseitige Einschränkung der Diffusion

Ziel der Untersuchungen ist der Einfluss von T_1 und D auf die Diffusions-Einschränkung durch eine Barriere. Dabei ist es plausibel, dass die Größe $\sqrt{2T_1D}$ eine bedeutende Rolle spielt (siehe Abschnitt 4.6). Da bei Wasser D wie T_1 stark Temperatur-abhängig sind, wird die Temperatur der Probe variiert (Abschnitt 4.2).

Zur Temperierung wurde Stickstoff aus einem druckdichten Behälter verdampft und der tiefkalte Gasstrom durch eine Heizröhre auf eine Regeltemperatur erhitzt. So können Temperaturen¹ unter 0 °C bis zu 30 °C erreicht werden, begrenzt durch die Leistung der Heizröhre. Die Solltemperatur im Probenkopf (siehe Abschnitt 3.4.3) wird über einen PID Regler kontrolliert. Die Regelstrecke ist aber auf Grund der schlechten Zuleitungs-Isolierung sehr träge und neigte zeitweise zu Regelschwingungen.

Da der Abstand zwischen Barriere und Anregungsschicht sehr präzise definiert sein soll, wurde eine Schichtdicke von 3,2 µm gewählt: Diese wurde mit einem sinc-förmigen Puls mit zwei Nebenmaxima und 400 µs Gesamtlänge erreicht (siehe Abschnitt 3.5).

Positionsdriften wurden vermindert durch die Stabilisierung der Labortemperatur auf ca. 0,1 K (siehe Abschnitt 3.3.2). Durch einen Temperatur-Logger (TC 08, Pico Technology, Cambridgeshire, UK) wurde die Temperatur der Raumluft und des Kryostatenmantels kontinuierlich überwacht. Unterbrochen waren die Phasen konstanter Temperatur insbesondere durch die Befüllung der Magneten mit flüssigem Helium und Stickstoff, welches mindestens einmal die Woche am Magnex-Gradienten oder einem Nachbar-Magneten notwendig war. Experimente aus diesen Zeiträumen wurden verworfen.

Der kleinste sinnvoll realisierbare Abstand wird durch die Küvettenverkipfung und die Positionsdriften der thermischen Ausdehnung begrenzt. Er wird auf 10 µm abgeschätzt.

Die Wiederholzeit $t_s = 100$ ms wurde gewählt, so dass nach 90 Pulsen ($\approx 3T_1$) bei uneingeschränkter Ausbreitung zuverlässig eine konstante Signalhöhe entsteht. Im Folgenden wird das Mittel aus den FIDs 80–100 als Gleichgewichtssignal zur Diskussion der Reichweite von Barriere-Effekten genutzt.

In Abbildung 5.15 ist das Vorgehen für die abstandsabhängigen Messungen skizziert. Der Schrittmotor fuhr die Probe zwischen dem gewählten Abstand und dem Küvetten-Boden hin und her: Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle periodischen Anregungs-Messungen mit der Resonanzfrequenz des Probenkop-

¹Der Gefrierpunkt von Wasser muss zum Schutz der Glasküvette vermieden werden.

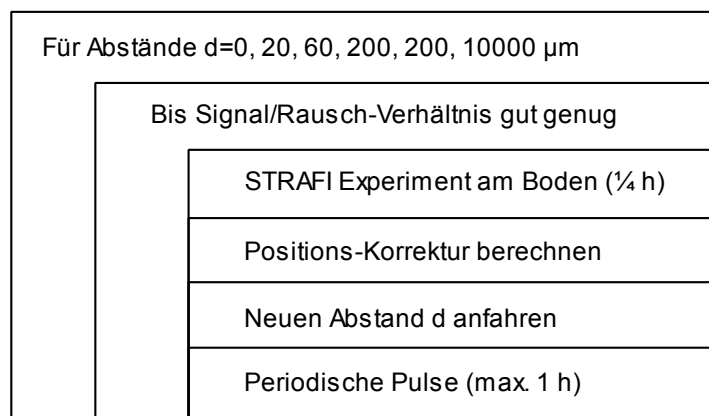


Abbildung 5.15: Programm-Ablauf der abstandsabhängigen Messungen: Das STRAFI Profil des Küvetten-Bodens wurde durch Frequenz-Variation aufgenommen. Dies ermöglichte das schnelle Aufnehmen von vielen Profilen ohne mechanische Verstellungen. Durch die Anpassung einer Flanke an die Profildaten wurde automatisch ein Korrekturwert zur Ist-Position errechnet. Ist dieser Korrekturwert zu groß, so wurde die Messung verworfen.

fes 161,854 MHz durchgeführt. Die STRAFI Experimente zur Positionskontrolle wurden wie die Profilaufnahmen mit Frequenz-Variation aus Abschnitt 5.3.3 durchgeführt. Typische Abweichungen der stündlichen Positionskontroll-Messungen waren $3 \mu\text{m}$. Wurden die korrigierten Abweichungen zu groß, so wurden die Messungen verworfen. Während der Hitzeperiode in der ersten Hälfte des August 2008 waren keine zuverlässige Messungen möglich. Eine produktive Messzeit war erst nach Ende der Hitzewelle sowie durch ein zweites Klimagerät im Labor möglich.

In den Abbildungen 5.16 bis 5.19 sind die Messergebnisse unterschiedlicher Temperaturen zusammengetragen. Die Messung bei 13°C ist hier nicht aufgeführt, da sie der 12°C Messung gleicht. Ein Vergleich der 6°C Messung mit der 30°C Messung zeigt, dass der Gleichgewichtswert bei tieferen Temperaturen schneller erreicht wird. Die Gleichgewichtswerte jedoch ändern sich nur geringfügig. Dies überrascht wegen der starken Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zunächst; eine Erklärung wird in Abschnitt 4.6 gegeben.

Die Gleichgewichtswerte sind in Tabelle 5.4 zusammengetragen und in Grafik 5.20 dargestellt. Die Fehler der einzelnen FIDs wurde wie zuvor aus der Grundlinie ermittelt. Die vermutete längere Reichweite des Einflusses durch die Diffusionsbarriere sollte sich in den Gleichgewichtswerten wiederfinden. Allerdings gibt es nur einen deutlichen Unterschied zwischen der 30°C Messung und den anderen Messungen. Auffällig ist, dass die 6°C Messung zwar bei geringen Wandabständen ähnliche Werte aufweist wie die 12°C und 13°C Messungen, jedoch bei größeren Abständen einen niedrigeren Gleichgewichtswert einnimmt. Leider

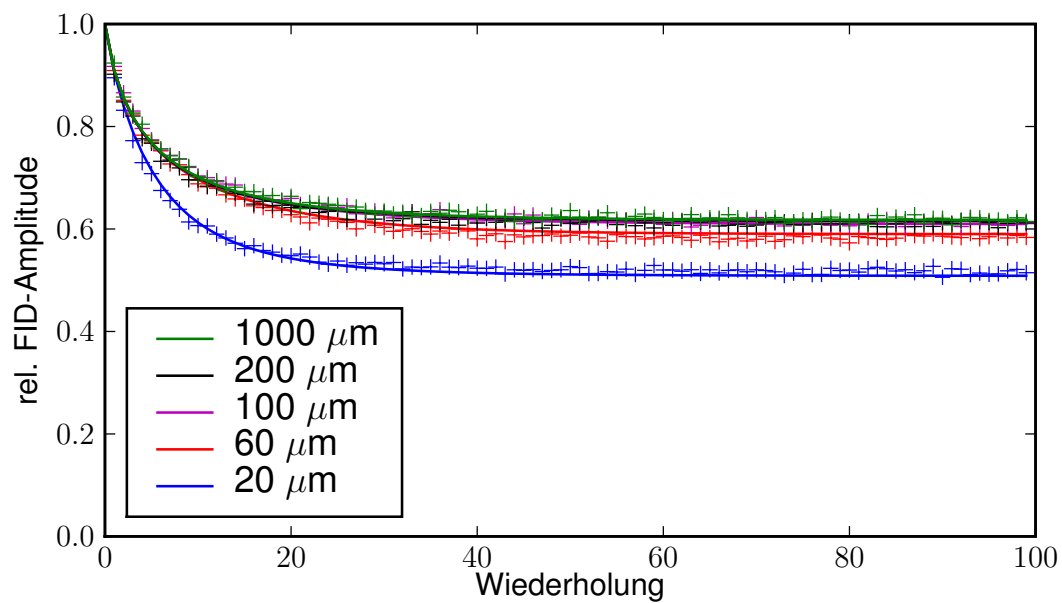


Abbildung 5.16: 6°C, Puls-Abstand=100 ms

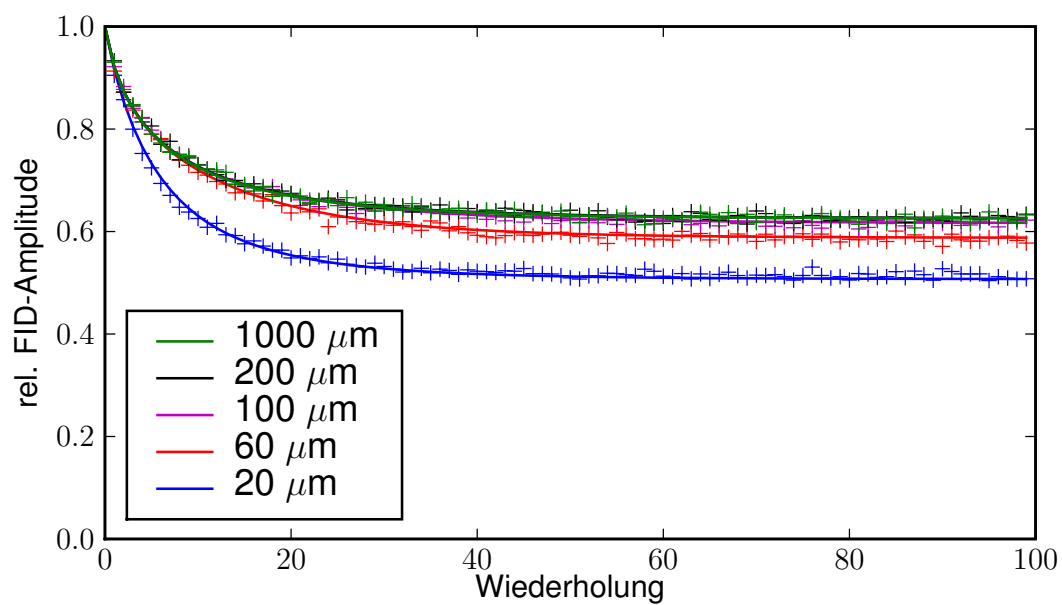


Abbildung 5.17: 12°C, Puls-Abstand=100 ms

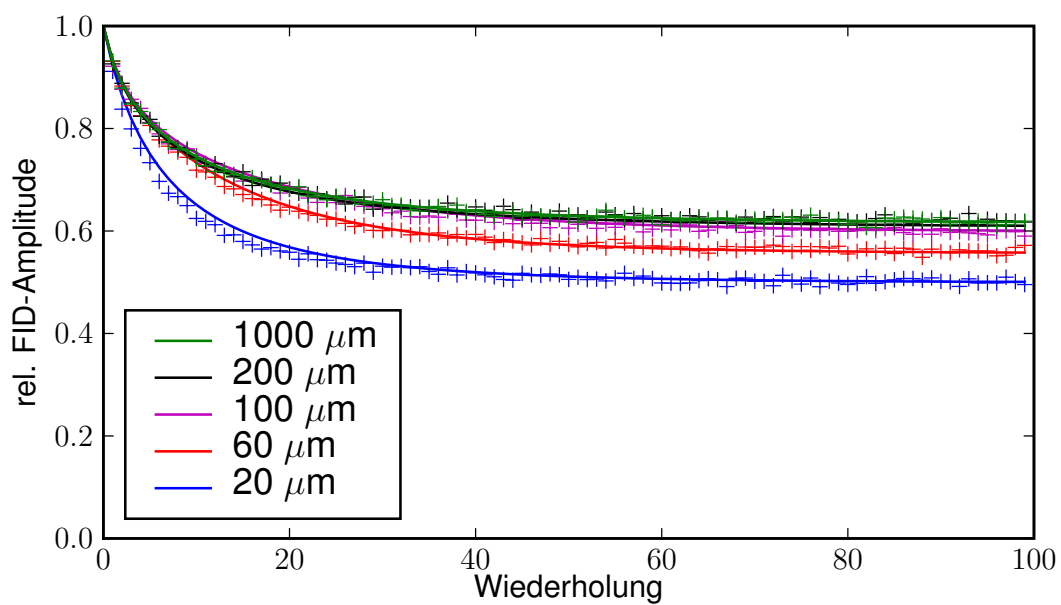


Abbildung 5.18: 21°C, Puls-Abstand=100 ms

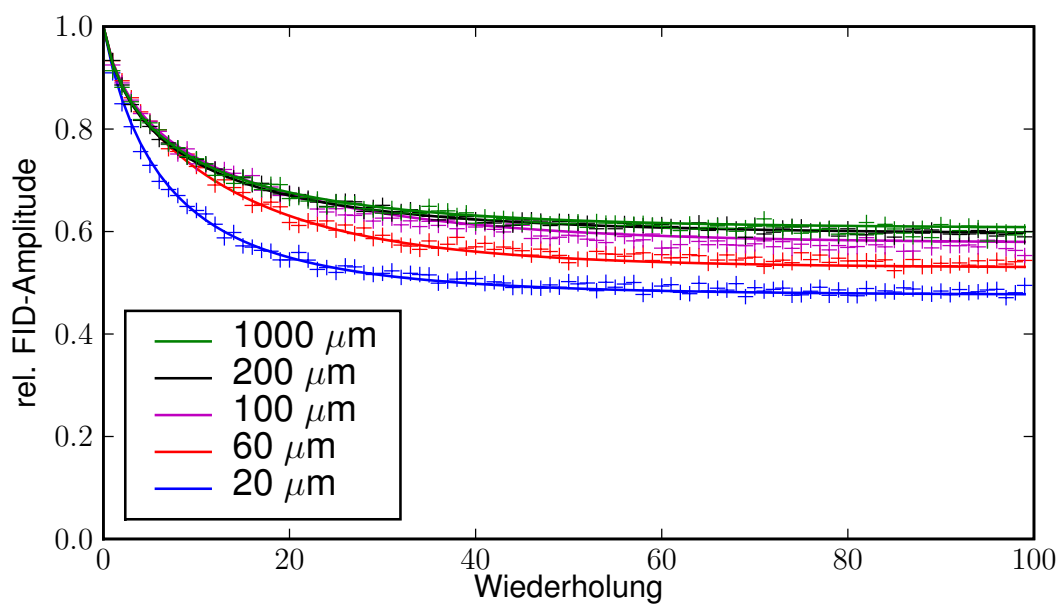


Abbildung 5.19: 30°C, Puls-Abstand=100 ms

| T/°C | 20 μm | 60 μm | 100 μm | 200 μm | 1000 μm |
|------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| 6 | 51,8 \pm 0,2 | 58,5 \pm 0,2 | 61,1 \pm 0,2 | 61,1 \pm 0,3 | 61,8 \pm 0,3 |
| 12 | 51,4 \pm 0,5 | 58,6 \pm 0,5 | 61,7 \pm 0,5 | 62,6 \pm 0,5 | 62,3 \pm 0,5 |
| 13 | 51,2 \pm 0,6 | 58,2 \pm 0,6 | 60,9 \pm 0,6 | 62,2 \pm 0,6 | 62,8 \pm 0,7 |
| 21 | 50,2 \pm 0,6 | 56,1 \pm 0,5 | 59,9 \pm 0,5 | 62,0 \pm 0,5 | 61,8 \pm 0,6 |
| 30 | 48,2 \pm 0,5 | 53,8 \pm 0,5 | 57,2 \pm 0,5 | 59,7 \pm 0,5 | 60,1 \pm 0,6 |

Tabelle 5.4: Übersicht über die gemessenen relativen Gleichgewichts-FID-Höhen (Mittel der FIDs 80–100) in Prozent. Eine grafische Auftragung ist in Bild 5.20 zu sehen.

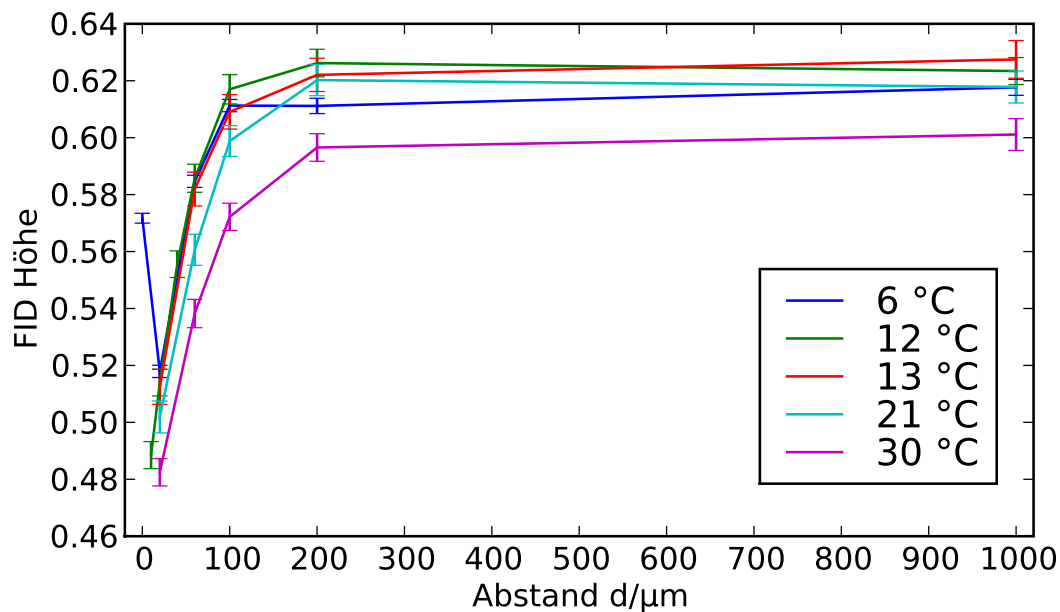


Abbildung 5.20: Gleichgewichts-FID-Höhe vs. Abstand für verschiedene Temperaturen aus Messungen: Offensichtlich beeinflusst die Temperatur die Gleichgewichtslage nicht wesentlich. Deutlicher zu sehen ist die Verschiebung der Kurven mit steigender Temperatur zu größeren Abständen.

lässt sich der genaue zeitliche Verlauf des Temperatur-Istwerts nicht mehr aus den Messprotokollen entnehmen, so dass ein mögliches Schwingen der Temperatursteuerung durch den PID-Regler des Eurotherm 2200e bei der 6 °C Messung nicht ausgeschlossen werden kann.

Ein Datenpunkt wurde auch für den „Abstand 0 μm “ bei 6 °C aufgenommen. Der Gleichgewichts-Wert ist $57,2\% \pm 0,2\%$. Für diese Messung liegt die Anregungsschicht genau auf dem Küvetten-Boden. Idealerweise würde das durchgeführte Experiment bei 0 μm einer Messung in der Mitte der Küvette entsprechen, da durch die Spiegelsymmetrie-Linie wie durch die Glaswand der Konzentrations-Fluss j Null ist. Die Halbierung der Signalintensität an der Barriere wird durch die Normierung auf das erste FID eliminiert. Der Wert ist allerdings um ca. 4% kleiner als erwartet.

Unter realistischen Umständen wird die Küvetten-Wand im Mikrometer-Bereich schräg sein und die Positionierung nicht perfekt die Mitte treffen. Bei größeren Positionsabweichungen wäre deshalb eine geringere Modulationsamplitude (ähnlich wie im Fall der 20 μm Messung) zu erwarten. Dies spricht dafür, dass der Positionierungsfehler bei dem betreffenden Datenpunkt sehr gering war.

Wäre die Relaxationszeit des Wassers direkt an der Wand kürzer, so würde andererseits ein höheres Signal entstehen. Dieser Messpunkt-Punkt wurde qualitativ nicht weiter betrachtet, er belegt allerdings die Annahme aus Abschnitt 3.4.2, dass die Glas-Wand eine weitgehend nicht relaxive Diffusions-Barriere ist.

5.5.1 Modellierung der Messungen

Die Modellierung der Messungen mit Diffusions-Barriere verläuft ähnlich zu der für die Experimente in der Küvetten-Mitte. Durch das Verlegen des Null-Feldes von `b0_array` auf den entsprechenden Abstand zum Ende des Arrays kann der Diffusions-Rückstau in Nähe der Anregungsschicht simuliert werden (siehe Diffusionssimulation in Abschnitt 4.5).

Da der Ausbreitungsbereich $\sqrt{2DT_1}$ der Magnetisierung weit unterhalb von 0,5 mm liegt, ist es ausreichend nur eine Wasser-Schicht der Gesamtdicke von 1 mm zu simulieren.

Analog zu der Parameteranpassung der unbeschränkten Diffusionsexperimente in Abschnitt 5.4.1 wurden die optimalen Werte für D , T_1 und B_1 durch Vergleich der einzelnen relativen FID-Höhen gesucht. Alle anderen Parameter, auch der Abstand, sind gegeben. Die Optimierung mit dem Levenberg-Marquardt Algorithmus dauerte bis zu zehn Tage bei höheren Temperaturen, da große Diffusionskonstanten die Simulationen langsam werden lassen. Für die Simulation von 100 FIDs eines Experiments bei 30 °C werden bei jedem Parametersatz 4000 Sekunden benötigt.

Die Simulations-Ergebnisse sind in Abbildungen 5.16 bis 5.19 als durchgezogene Linien dargestellt. Die Parameter der Optimierung sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Die Fehlerangaben sind aus der Kovarianz-Matrix, die der Leven-

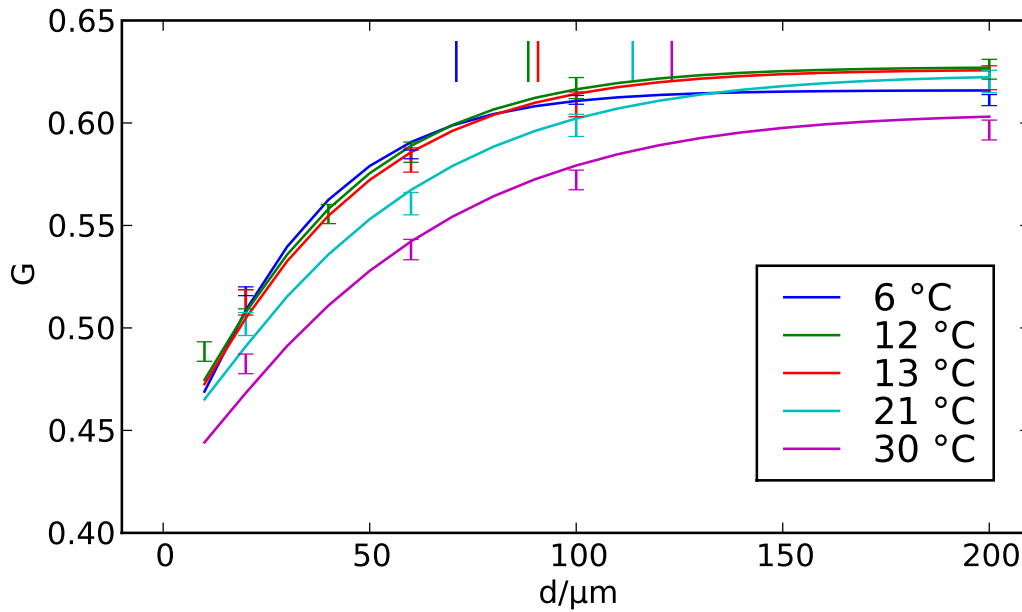


Abbildung 5.21: Gegenüberstellung der experimentellen Gleichgewichts-FID-Höhen mit den Simulationen. Die Parameter der Simulationen sind in Tabelle 5.5 verzeichnet.

berg-Marquardt Algorithmus für das Minimum von χ^2 ermittelt, errechnet (siehe Abschnitt A.3.2 und [PTVF07]).

Für die 30 °C Messung konnte kein eindeutiges Modellierungsergebnis gefunden werden. Der erste gelistete Wert ist ein schlechteres lokales Optimum als der zweite. Zwar ist der zweite Parametersatz näher an den Literaturwerten für D und T_1 , doch ist B_1 fast doppelt so groß wie für die restlichen Parametersätze. Da sicherlich das FID-Maximum mit dem niedrigsten B_1 -Wert gewählt wurde, wurde der zweite Parametersatz verworfen. Die experimentellen Werte stimmen nur leidlich mit den Literatur-Werten überein, Abgesehen von der 30°C Messung, stimmt die Tendenz zu größeren D und T_1 Werten.

5.5.2 Untersuchung des Temperatur-Einflusses

Nach der Skalenanalyse aus Abschnitt 4.6 ist zu erwarten, dass das Gleichgewichtssignal in großem Abstand zur Diffusionsbarriere proportional zu $\sqrt{D/T_1}$ ist. Der Bruch D/T_1 sollte für Wasser nach der Theorie aus Abschnitt 4.2 konstant gegenüber der Temperatur sein. Für das experimentelle Gleichgewichtssignal ist in der Tabelle 5.4 eine unsystematische Variation bei $d = 200 \mu\text{m}$ und $1000 \mu\text{m}$ innerhalb von $\pm 1,5\%$ festzustellen. Die Literaturwerte und die optimal angepassten Parameter sind in Tabelle 5.5 gelistet. Der Bruch D/T_1 in Abbildung 5.22 gegen die Temperatur dargestellt. Für die Literaturwerte schwankt dieses Ver-

| $T/^{\circ}\text{C}$ | $D_{\text{Lit}}/10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ | $T_{1\text{Lit}}/\text{s}$ | $D/10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ | T_1/s | $B_1/\mu\text{T}$ |
|----------------------|---|----------------------------|----------------------------------|-----------------|-------------------|
| 6 | 1,346 | 1,94 | $1,25 \pm 0,03$ | $2,01 \pm 0,02$ | 130 ± 1 |
| 12 | 1,619 | 2,34 | $1,61 \pm 0,03$ | $2,43 \pm 0,02$ | 134 ± 1 |
| 13 | 1,667 | 2,48 | $1,68 \pm 0,04$ | $2,45 \pm 0,03$ | 131 ± 1 |
| 21 | 2,077 | 3,03 | $2,17 \pm 0,04$ | $2,98 \pm 0,03$ | 129 ± 1 |
| 30 | 2,594 | 3,82 | $2,12 \pm 0,06$ | $3,57 \pm 0,04$ | 132 ± 1 |
| 30 | 2,594 | 3,82 | $2,23 \pm 0,06$ | $3,59 \pm 0,04$ | $226,8 \pm 0,7$ |

Tabelle 5.5: Literaturwerte und Fit-Ergebnisse der Simulation: Die Literaturwerte für die Diffusionskonstanten sind nach Formel (1) aus [HHS00] errechnet, T_1 -Werte sind aus [CP54] linear interpoliert. Die experimentellen Diffusionskonstanten und Relaxationszeiten sind durch Anpassung an die Simulationen ermittelt.

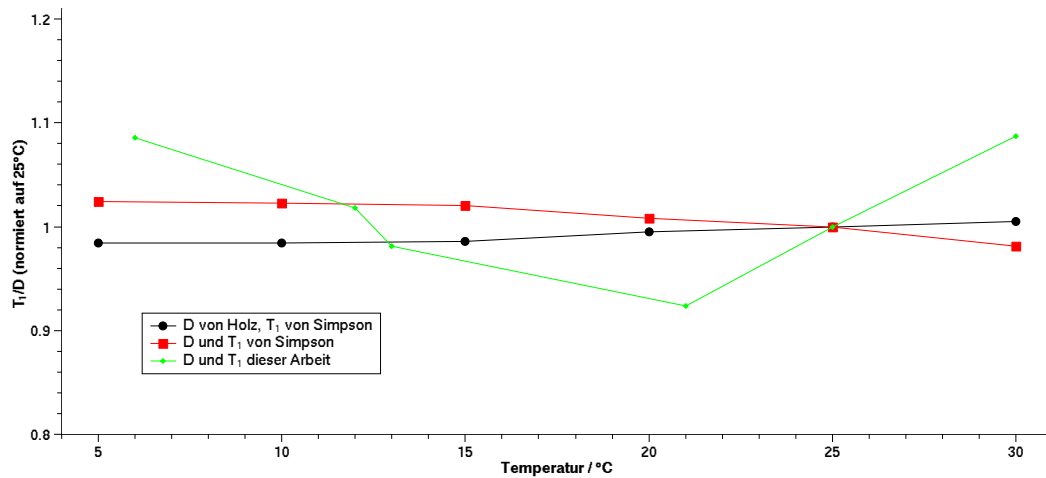


Abbildung 5.22: Verhältnis von Diffusionskonstante zur Relaxationskonstante in Abhängigkeit der Temperatur. Die Datenreihen vergleichen verschiedene Quellen [SC58, HHS00] und Tabelle 5.5. Das Verhältnis von D und T_1 variiert in dieser Arbeit stärker und unregelmäßig. Mögliche Ursachen sind Verunreinigungen des Wassers und Konvektionsvorgänge in der Probe.

hältnis um $\pm 2\%$. Der so erwartete relative Fehler für $\sqrt{D/T_1}$ beträgt 1%. Damit ist dieses Skalenverhalten nicht mit der Genauigkeit experimentell reproduziert, wie es die Fehler der Literaturwerte erwarten lassen. Eine Simulation basierend auf den Literaturwerten findet sich in Abbildung 5.24.

Hingegen schwankt das Verhältnis D/T_1 der optimal angepassten Parameter innerhalb von $\pm 9\%$. Damit ist eine Abweichung der Gleichgewichtssignale von 4,5% zu erwarten, welche die experimentellen Werte einhalten. Damit verhält sich das Modell wie die Skalenanalyse und ist mit den experimentellen Ergebnissen konsistent.

Durch Simulationen mit den vorher bestimmten Parametern sind Gleichgewichtssignalthöhen für zusätzliche Barriereabstände berechnet worden. Die Auftragung in Bild 5.21 erlaubt die Interpolation zwischen den Messpunkten. So können die Gleichgewichtssignalthöhen bei den Abständen $\sqrt{2DT_1}$ genauer ermittelt werden.

Im folgenden werden die Messdaten umskaliert:

- Die Gleichgewichtswerte der FID-Höhen $G(d)$ werden normiert auf die FID-Höhen des Gleichgewichtssignale bei unbeschränkter Diffusion $G(\infty)$.
- Die Abstände werden durch die Sättigungs-Gedächtnislänge $\sqrt{2DT_1}$ skaliert.

Somit ist zu erwarten, dass alle gemessenen Kurven in Abbildung 5.23 aufeinanderfallen, da die Sättigungs-Gedächtnislänge der Breite des Diffusionsbereichs entspricht (siehe Abschnitte 4.6 und 5.4.2). Lediglich bei den Abständen 10 μm und 20 μm ist eine systematische Abweichung zu finden.

Für eine weiterführende Analyse soll im folgenden auf Simulationsdaten zurückgegriffen werden. Der Parameterbereich der Simulation ist angelehnt an die Messung.

In den Abbildungen 5.24 und 5.26 werden Simulationen mit systematischer Variation der Temperatur und der longitudinalen Relaxationszeit dargestellt. Zu Grunde liegen die Literaturwerte aus [HHS00, SC58].

In den Abbildungen 5.25 und 5.27 sind die Simulationsergebnisse nochmals skaliert mit der Sättigungsgedächtnislänge aufgetragen. Wie man aus Abbildung 5.27 erkennen kann, schneiden sich die normierten Abstandskurven bei $d/\sqrt{2DT_1} = 1$. Diese Ergebnisse stimmen gut mit der Skalenanalyse mit den Erwartungen aus der Skalenanalyse aus Abschnitt 4.6 überein.

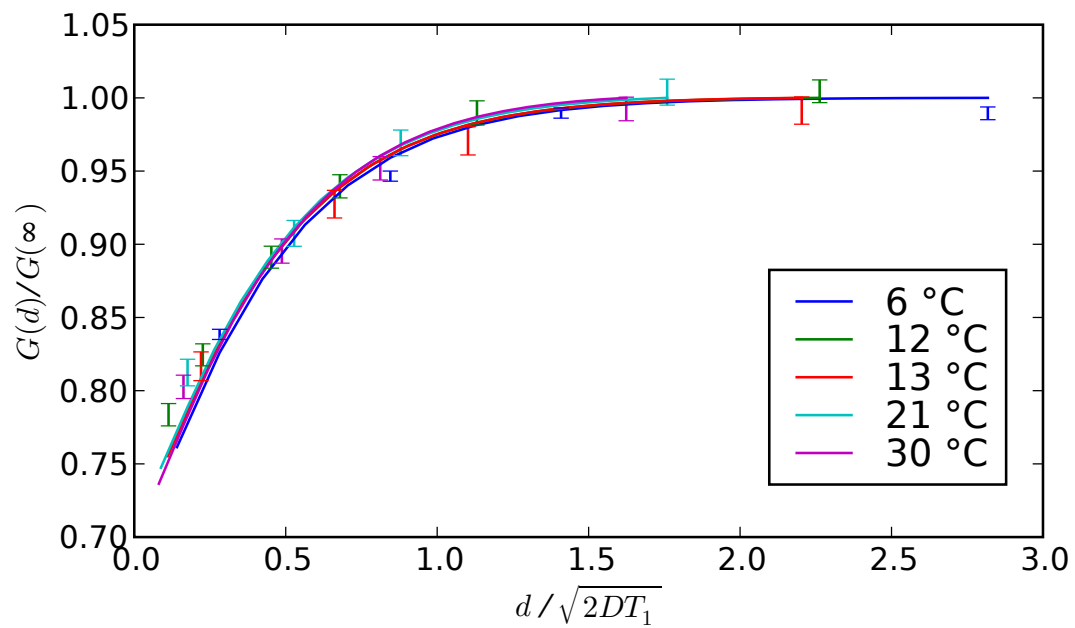


Abbildung 5.23: Skalierte Messergebnisse und Simulation der abstandsabhängigen Messung. Der Abstand ist skaliert auf $\sqrt{2DT_1}$ und die abstandsabhängige Gleichgewichts-Höhe $G(d)$ auf die Gleichgewichts-Höhe der uneingeschränkten Diffusion $G(\infty)$.

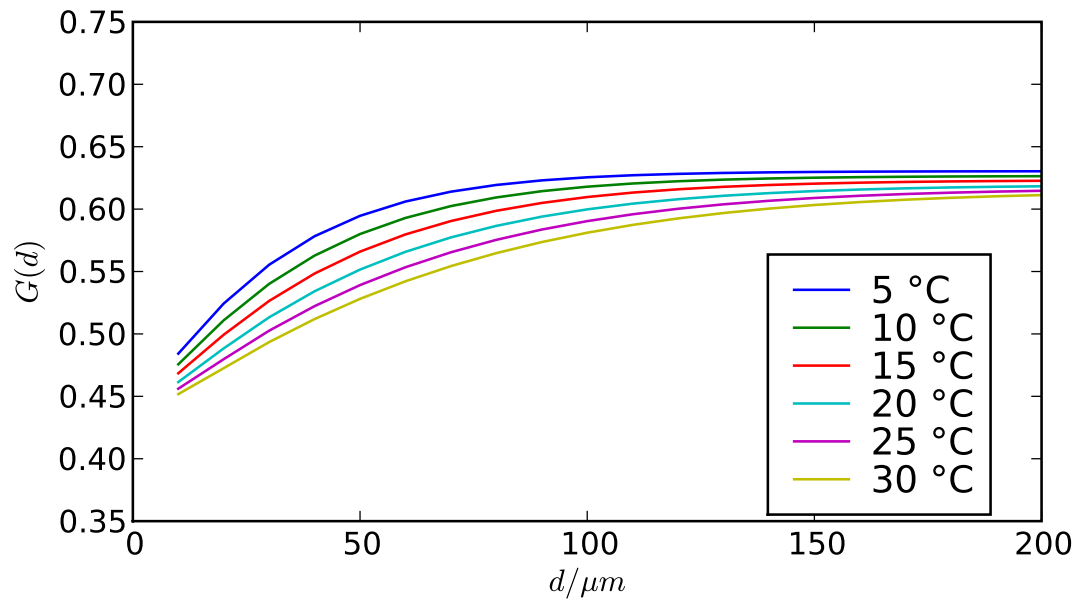


Abbildung 5.24: Auftragung der abstandsabhängigen Gleichgewichtshöhen für die Literaturwerte von D und T_1 zu unterschiedlichen Temperaturen. Die Gleichgewichtswerte weit entfernt von der Barriere stimmen für alle Temperaturen innerhalb von $\pm 1\%$ überein.

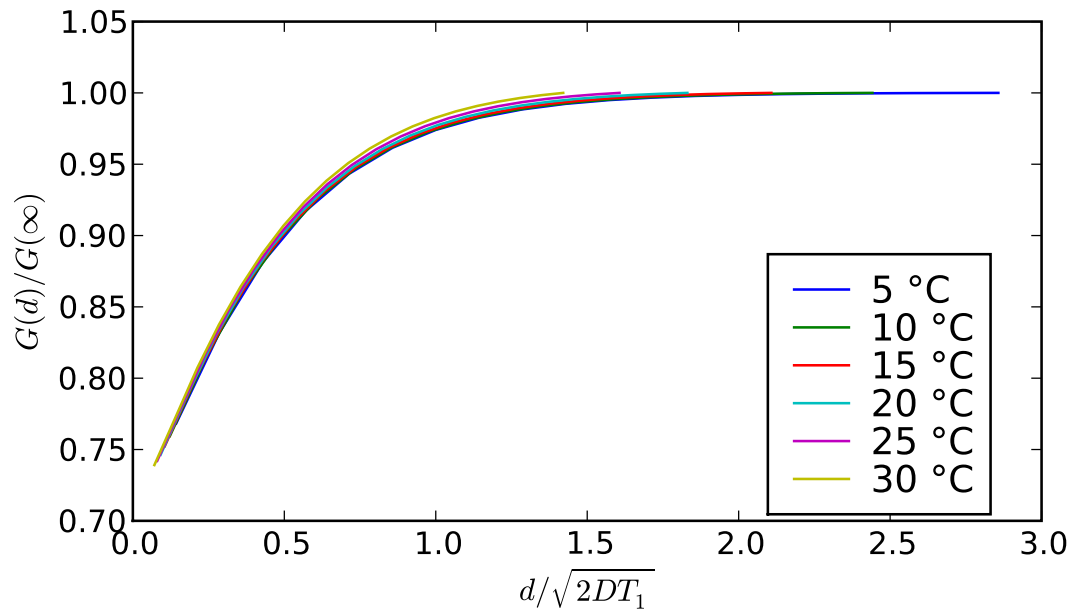


Abbildung 5.25: Skalierte Auftragung der abstandsabhängigen Gleichgewichtshöhen für die Literaturwerte von D und T_1 zu unterschiedlichen Temperaturen.

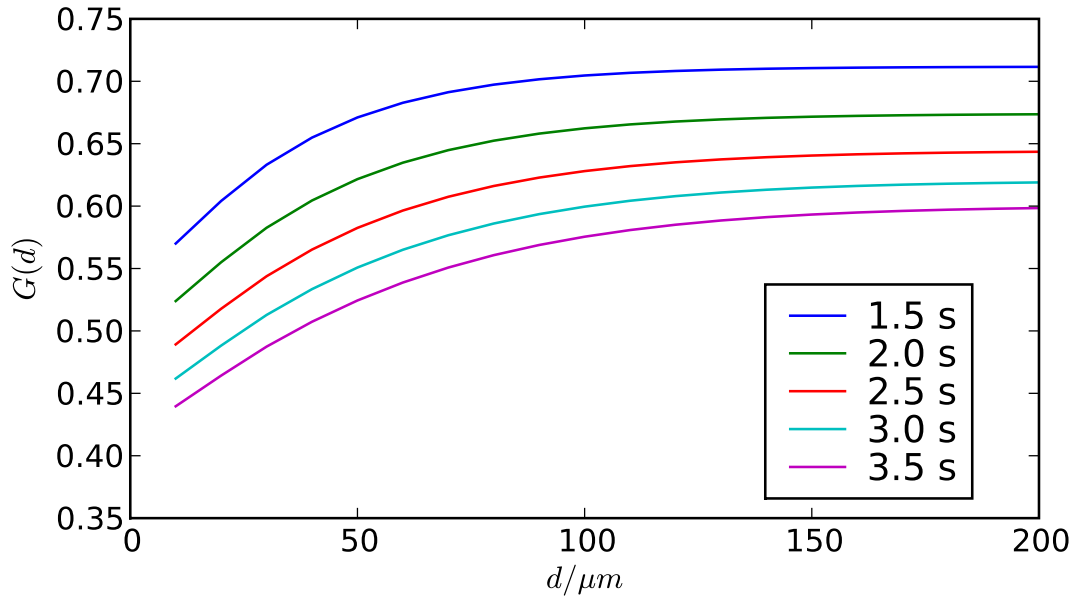


Abbildung 5.26: Auftragung der abstandsabhängigen Gleichgewichtshöhen für $D_{\text{Lit}}(21^\circ\text{C}) = 2,077 \text{ m}^2/\text{s}$ und verschiedene T_1 . Die Gleichgewichtshöhen unterscheiden sich deutlich.

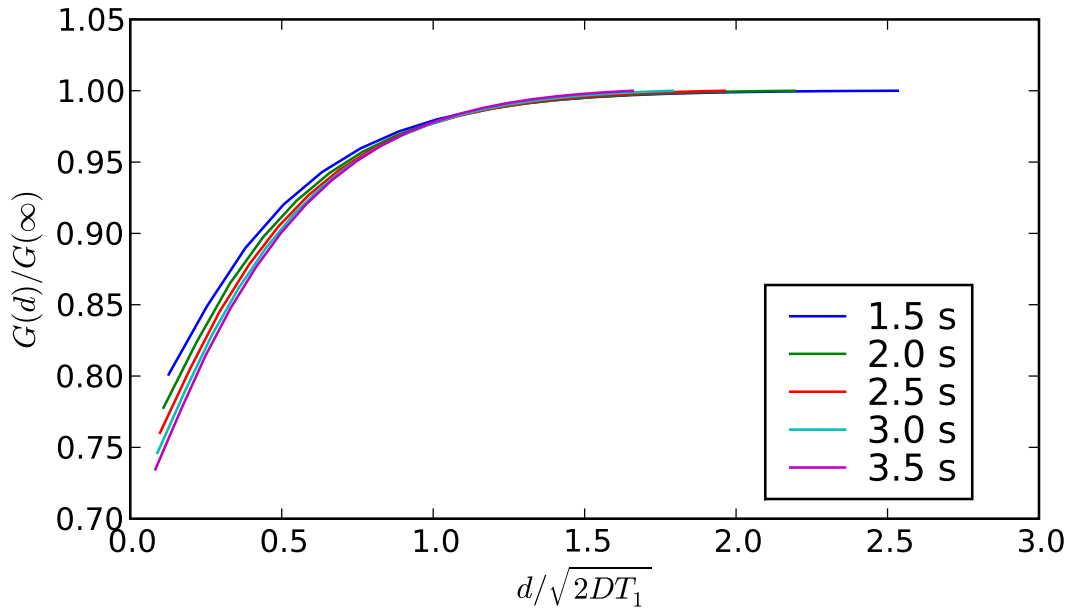


Abbildung 5.27: Skalierte Auftragung der abstandsabhängigen Gleichgewichtshöhen für $D_{\text{Lit}}(21^\circ\text{C}) = 2,077 \text{ m}^2/\text{s}$ und verschiedene T_1 . Mit zunehmendem T_1 fällt die Modulationsamplitude G bei kleinen Wandabständen stärker ab.

Kapitel 6

Ausblick

Ziel der Arbeit war eine nähere Untersuchung der Auswirkungen der Diffusion auf den Magnetisierungsaufbau in kleinen, selektiv angeregten Volumina in diffusiven Medien. Dabei stand vor allem die Frage im Vordergrund, wie weit die in [NWN04] beobachteten Effekte bei periodischen Anregungen Bestand haben, wie sie für NMR-Mikrobildgebung und mechanisch detektierte magnetische Resonanz typisch sind.

Die Ergebnisse machen die ambivalente Rolle der Diffusion bei derartigen Experimenten deutlich: einerseits führt sie zu prinzipiellen Grenzen für die in diffusiven Medien erreichbaren Auflösungen, andererseits ermöglicht sie durch kürzere effektive Relaxationszeiten auch bei periodischer Anregung deutlich schnellere Signalakkumulation in derartigen Experimenten, als diese auf der Basis der Volumenrelaxationszeiten der diffusiven Medien zu erwarten wären. In dieser Arbeit konnten Verstärkungsfaktoren von bis zu 100 experimentell realisiert werden (siehe Tabelle 5.2).

Wegen günstigerer Volumenelemente für die Diffusion wären bei anderen Anregungsgeometrien als der hier in der Arbeit gewählten eindimensionalen Diffusionsgeometrie mit ebenen Anregungsschichten und ebenen Wänden eventuell noch höhere Verstärkungsfaktoren zu erwarten.

Die Skalenlänge $\sqrt{2DT_1}$ bestimmt die Empfindlichkeit auf nahe Diffusionsbarrieren. Dieser Effekt und seine Abhängigkeit von D und T_1 wurde explizit durch Experimente an Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestätigt.

Aufbauend auf diese Erfahrungen ist eine Simulations-Werkzeugkiste entstanden, die eine Optimierung der Pulsform für Messungen in diffusiven Medien erlaubt. Verschiedene Problemstellungen können dabei ins Auge gefasst werden: eine Signal-Maximierung oder eine möglichst dünne bzw. kompakte Anregungsschicht. Besonders erwähnenswert ist dabei, dass die Signaldetektion im Gradienten bei dünnen Anregungsschichten wegen kleinen Frequenzbandbreiten über FIDs und nicht über Echos erfolgt.

Eine Extrapolation zu stärkeren Gradienten erscheint ebenfalls attraktiv. Experimente im starken Feldgradienten (180 T/m) würden den Verstärkungsfaktor

weiter vergrößern. Es steht jetzt mit dem Simulations-Code ein bereits erprobtes Modell zur Auswertung dieser Messungen zur Verfügung. Wegen der Schichtkrümmung (Bild 3.7) sind dort keine Messungen des Barriere-Einflusses möglich, die quantitativ mit einem eindimensionalen Modell vergleichbar wären.

Eine der speziellen Herausforderungen dieser Arbeit war die hochgenaue Bestimmung des Magnetfeldverlaufs des Magnex-Gradienten (Abbildungen 3.6 und 3.12) um eine möglichst plane Isofeldlinie zu identifizieren. Neben der Untersuchung von Wandabstands-Phänomenen eignet sich dieser Arbeitspunkt auch besonders gut für die Untersuchung anderer Proben mit Schichtgeometrien. Verglichen mit den veröffentlichten Daten anderer Stray-Field-Imaging Instrumenten [MBM06] bietet dieser Magnet hervorragende Möglichkeiten zur Bildgebung an diffusiven Systemen (diese Arbeit) und an Systemen mit kurzer transversaler Relaxationszeit. Der existierende STRAFI Aufbau gehört damit zu den leistungsfähigsten Geräten zur eindimensionalen Bildgebung weltweit.

Die neu eröffneten Möglichkeiten durch Frequenz-Steuerung und mikrometergenaue Proben-Positionierung wurden in dieser Dissertation und der Arbeit von Holger Stork genutzt [Sto]. Die in [SHG⁺08] beschriebenen Prozeduren zur Messzeitverkürzung orts aufgelöster Saturation-Recovery Messungen zeigen den Vorteil des Einsatzes einer vollen und allgemein gebräuchlichen Programmiersprache zur Puls- und Experimentablaufsteuerung.

Das Projekt „NMR-Mikrobildgebung an Schwerionen-bestrahlten Kristallen“ wird von Michael Ditter als Master-Arbeit vorangetrieben. Probleme, die in der vorliegenden Arbeit quantifiziert wurden, wie die Positionsdrift und die Verkipfung gegenüber den Magnetfeld-Isolinien werden durch instrumentelle Verbesserungen gelöst [Dit08]. Die Integrierbarkeit neuer Hardware in die Spektrometer-Steuerung DAMARIS wird auch durch dieses Projekt unter Beweis gestellt und ist eine Bestätigung für das modulare Design des Projektes.

Inzwischen werden zehn Spektrometer an verschiedenen Instituten mit DAMARIS betrieben. Die Software konnte alle Herausforderungen bedienen und die Komponenten sind auf dem aktuellen Stand der Technik. Damit ist DAMARIS für die Zukunft gut aufgestellt.

Zukünftige Forschungsprojekte können von den neuen Möglichkeiten von DAMARIS profitieren, da Multi-Puls-Experimente nun sehr gut unterstützt werden und die hohen Sampling-Raten bzw. Datenmengen die Fourier-Transformations-NMR-Experimente verbessern. Die Ansteuerung des DAC ermöglicht das Betreiben von PFG und elektrischem Field-Cycling mit frei definierten Feldverläufen. Frequenz-Steuerung, HF-Pulse-Shaping und die Einbindung verschiedener Positionierungs-Systeme ermöglichen methodische Entwicklungsarbeiten.

Durch die Datenverarbeitungs-Flexibilität des Frontends sind komplexe Phasen-Zyklen leicht implementierbar. Ebenso können die Vorteile der digitalen Signalaufarbeitung durch digitale Filterung und detaillierte Anpassung der Fourier-Transformation genutzt werden. Darüber hinaus ist es durch die Hardware-Abstraktion im Backend auch in Zukunft möglich, neuere Geräte parallel zu den

bereits genutzten zu implementieren und Erweiterungen einzubringen.

Frei nach dem Motto „Software ist niemals fertig.“ (Eric Raymond zugeschrieben), hängt es von dem zukünftigen Nutzerkreis ab, welche Aufgaben als nächstes angegangen werden. Mögliche Projekte wären:

- Pipelining für die Einzelexperiment-Verarbeitung im Backend zum schnelleren Wechsel zwischen zwei Einzelexperimenten,
- Nutzung (permanenter) Unterprogramme auf Pulskarten, um schnellere Ladezeiten der Pulsprogramme auf die Pulskarte und damit noch komplexere bzw. längere Pulssequenzen zu unterstützen,
- Beschleunigung der Grafik im Python Frontend,
- Effizienteres Cachen/Speichern der Messdaten während des Experiments und
- Mehr Dokumentation und Beispielprogramme auf der DAMARIS Homepage.

Durch die Modularisierung ist ein weiteres Wachstum von DAMARIS möglich. Erweiterungen und Verbesserungen verschiedener Beitragender können (nebeneinander) in das Projekt eingebracht und (konkurrierend) ausgetestet werden. Letztendlich hängt die Lebenszeit von der zukünftigen „Community“ ab.

Kapitel 7

Zusammenfassung/Summary

7.1 Zusammenfassung

In dieser Dissertation wird das Zusammenspiel zwischen Diffusions und Relaxationseffekten in orts aufgelösten NMR Experimenten auf kurzen Längenskalen erforscht. Dies ist in Hinblick sowohl auf die konventionelle wie auch die mechanisch detektierte Magnet-Resonanz-Tomographie (MRT) für die (Sub)Mikrometer-Auflösung in biologischen Zellen entscheidend. Aktuelle Veröffentlichungen zur Untersuchung von sehr dünnen angeregten Schichten zeigen eine scheinbare Relaxation in der Schicht, die um Größenordnungen schneller ist, als die longitudinale Relaxation es ermöglicht.

Allerdings wurden diese Experimente an völlig relaxierten Proben durchgeführt, während hingegen MRT und besonders die mechanisch detektierte NMR typischerweise periodisch mit einer Periodendauer viel kleiner als T_1 ablaufen. Das Ziel dieser Arbeit war deshalb die weitere Erforschung des Zusammenspiels zwischen Diffusion und longitudinaler Relaxation unter periodischen NMR-Anregungen. Dies ist in gewisser Weise der umgekehrte Effekt vom DESIRE-Ansatz (Diffusive Enhancement of Signal and Resolution), welcher 1992 von Paul Lauterbur vorgeschlagen wurde.

Die Experimente an periodisch angeregten dünnen Schichten wurden an einem speziellen supraleitenden statischen Feldgradienten-Magneten mit einem Gradienten von 180 T/m durchgeführt. Um eine flache Schichtgeometrie zu gewährleisten, musste eine geeignete Position im Feld des Magneten gefunden werden: Diese Bedingungen sind bei 3,8 T und 73 T/m erfüllt. An diesem Ort konnten Schichten mit Dicken bis hinunter zu 3,2 μm angeregt werden. Die Detektion des NMR Signals erfolgte durch FIDs anstatt Echos, da die Anregungsbandbreite dieser dünnen Schichten hinreichend klein ist, um FIDs zu beobachten, die normalerweise in starken statischen Feldgradienten schwer zu beobachten sind. Ein Simulations-Werkzeugkasten wurde entwickelt, der basierend auf der kompletten Bloch-Torrey-Gleichung die Anregung und die Bildung der NMR-Signale unter diesen ungewöhnlichen Umständen des gemeinsamen Wirkens von Diffusion und

Relaxation berechnet. Sowohl die Experimente wie die Simulationen zeigen, dass die Diffusions-Effekte zu einem stark verstärkten NMR-Signal auch unter periodischer Anregung führen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Diffusions-Barrieren innerhalb der Sättigungs-Gedächtnis-Länge $\sqrt{2DT_1}$ das NMR-Signal stark beeinflussen.

Während dieser Arbeit wurde die Spektrometersteuerungs-Software DAMARIS entwickelt, die als „Open-Source-Software“ zur Konstruktion von speziellen Forschungs-NMR-Systemen zur Verfügung steht. DAMARIS ist in mehreren Forschungsgruppen an der TU Darmstadt und anderen Universitäten im Einsatz.

7.2 Summary

In this thesis, the interplay between diffusion and relaxation effects in spatially selective NMR experiments at short length scales is explored. This is especially relevant in the context of both conventional and mechanically detected MRI at (sub)micron resolution in biological specimens. Recent results on selectively excited very thin slices showed an in-slice-magnetization recovery orders of magnitude faster than the longitudinal relaxation time T_1 . However, those experiments were run on fully relaxed samples while MRI and especially mechanically detected NMR experiments are typically run in a periodic fashion with repetition times far below T_1 . The main purpose of this work therefore was to extend the study of the interplay between diffusion and longitudinal relaxation to periodic excitations. In some way, this is inverse phenomenon to the DESIRE (Diffusive Enhancement of Signal and REsolution) approach, proposed 1992 by Lauterbur.

Experiments on periodically excited thin slices were carried out at a dedicated static field gradient cryomagnet with magnetic field gradients up to 180 T/m. In order to obtain plane slices, an appropriate isosurface of the gradient magnet had to be identified. It was found at a field of 3.8 T with a gradient of 73 T/m. In this field, slices down to a thickness of 3.2 μm could be excited. The detection of the NMR signal was done using FIDs instead of echoes as the excitation bandwidth of those thin slices is sufficiently small to observe FIDs which are usually considered to be elusive to detection in such strong static field gradients. A simulation toolbox based on the full Bloch-Torrey-equation was developed to describe the excitation and the formation of NMR signals under those unusual conditions as well as the interplay of diffusion and magnetization recovery. Both the experiments and the simulations indicate that diffusion effects lead to a strongly enhanced magnetization modulation signal also under periodic excitation. Furthermore, the influence of diffusion barriers within a saturation memory length $\sqrt{2DT_1}$ could be demonstrated as a major factor for the obtained magnetization modulation.

In the course of the work, the spectrometer control software platform DAMARIS was developed, which is now available as an open source software for the construction of dedicated research NMR systems and is used by several research groups at TU Darmstadt and other universities.

Anhang A

Programm-Code

A.1 Code zur Experiment-Steuerung

Python bietet mit `tables`, `numpy` und `scipy` geeignete Erweiterungen, um große Mengen von Messdaten numerisch zu verarbeiten. Die folgenden Skripte benötigen deshalb diese Import-Statements:

```
import numpy                # numeric support
import tables               # efficient data storage in files
import scipy.signal        # digital filtering
import scipy.optimize      # Levenberg-Marquardt least square optimization

# global constants
gamma=2.675222099e8 # s-1 for 1H, NIST
f0=161.854e6 # MHz
G=72.8 # T/m
```

A.1.1 Periodische, geformte Pulse

Die Funktion `periodic_modulation` erzeugt periodische, geformte Pulse und nimmt nach jedem Puls das FID auf. Die Funktionen `set_frequency_amplitude` und `sinc_pulse` sind in Abschnitt 3.5 beschrieben.

```
gate_ttl=1<<0
gate_time=10e-6
dead_time=9e-6

def periodic_modulation(repetition_time, ts, alpha, phase, cycle, n,\
                        f0=None, factor=1.0, attenuation=0):
    e=Experiment()
    e.set_description("repetition_time",repetition_time)
    e.set_description("ts",ts)
    e.set_description("factor", factor)
    e.set_description("alpha",alpha)
    e.set_description("n",n)
    e.set_description("cycle",cycle)
    e.set_description("phase",phase)

    # lookup settings for phase cycles
    e.set_description("det_phase",[0,180][cycle%2])
    pulse_phase=[0,180][cycle%2]
```

```

set_frequency_amplitude(e, f0, attenuation)
e.wait(max(0.0, repetition_time-gate_time-0.2e-6))

if n>0:
    e.loop_start(n)
    # rf pulse
    e.set_phase(pulse_phase)
    e.ttl_pulse(gate_time,value=gate_ttl)
    sinc_pulse(e, alpha, 3, 1, factor, ttls=gate_ttl)
    # recording the fid
    e.set_phase(phase)
    e.wait(max(0, dead_time-0.5e-6))
    e.record(2048*4, 20e6, ts-dead_time-gate_time-0.2e-6, sensitivity=0.2)
    e.loop_end()
return e

```

Die Funktion `result()` dient hier als Verteiler auf unterschiedliche Datenverarbeitungs-Routinen, je nach Zweck der Messung (**purpose**): Periodisches Experiment (**periodic**) oder Neujustierung der Position (**tracking**).

```

def result():
    trackingresults=result_std_accu(["foffset"], interval=[9e-6, 15e-6],\
                                    background=[150e-6, 3e-3], prefix="Tracking/")

    for r in results:
        if r is None:
            continue
        if not isinstance(r, ADC_Result):
            print "Error?", r
            continue
        # do the work...
        purpose=r.get_description("purpose")
        if not purpose:
            print "found_no_purpose_for_that_experiment", purpose, r
            continue
        if purpose=="tracking":
            trackingresults.consume(r)
        elif purpose=="periodic":
            periodic_result().consume(r)
        else:
            print "no_handler_for", purpose, "available"

```

Die Funktion `result_std_accu` addiert die FIDs separat für jeden Frequenzoffset `foffset` auf und erstellt in `data["Tracking/Signal_abs(foffset)"]` eine Übersicht der Signalhöhen. Die „Tracking“-Routinen werden in Abschnitt A.1.2 beschrieben. Die Funktion `result_std_accu` ist nicht gelistet.

Die FIDs aus den periodischen Anregungen werden in `periodic_result` einzeln aufaddiert, eine vorläufige Signalhöhen-Übersicht wird erstellt. Durch die Speicherung in dem `data` Dictionary können die Signale während der Messung überprüft werden und werden in HDF Dateien abgespeichert.

```

class periodic_result:

    def consume(self, r):
        distance=r.get_description("distance")
        ts=r.get_description("ts")
        alpha=r.get_description("alpha")
        factor=r.get_description("factor")
        overview_name="distance=%f/Overview"%(distance)
        if overview_name not in data:

```

```

data[overview_name]=MeasurementResult("distance=%f"%(distance))
overview=data[overview_name]
for i in xrange(len(r.index)):
    name="distance=%f/FID□%3d"%(distance, i)
    t=r.get_result_by_index(i)
    t.x-=t.x[0]
    det_phase=r.get_description("det_phase")
    if det_phase==180.0:
        t.y[0]*=-1
        t.y[1]*=-1
    baseline_correction(t,200e-6,2e-3)
    if name not in data:
        data[name]=Accumulation(error=True)
    data[name]+=t
    data[name].common_descriptions["i"]=i
    m=get_mean(t, 0e-6, 10e-6)[0]
    if i not in overview.keys():
        overview[i]=AccumulatedValue()
    overview[i]+=m
data[overview_name]=overview

```

A.1.2 Positionierung im Experiment-Skript

Dieses Experiment-Skript dient zur automatisierten Verfolgung der Küvettenposition (vergleiche Abschnitte 3.3.2 und 5.5) und der Justierung der Küvettenverkipfung gegenüber dem Magnetfeld (siehe Abschnitt 5.3.3).

Zunächst werden in schneller Folge FIDs zu unterschiedlichen Resonanzfrequenzen in einen Bereich von ± 100 kHz aufgenommen. Dabei werden versetzte Raster von Frequenzen verwendet, um die Beeinflussung benachbarter Messungen zu minimieren. Anschließend werden die Daten mit einer Flanke (Funktion `slope_function`) gefittet. Hieraus ergibt sich ein Korrekturwert für die Position und mit der Flankenbreite ein Kontrollwert für die Parallelität mit den Magnetfeld-Isoflächen. Ein Neupositionierungsvorgang dauert ca. 15 Minuten.

```

full_step=5e-6/3 # m
t1=3.0 # s

tracking_run=0
pos0=23000 # half steps
allowed_pos=[20000,30000] # half steps
start_parameters=[0, 10, 50] # [position in kHz, slope_width in kHz, amplitude]

def track():
    goto_pos(0)

    # Datenaufnahme
    start_wait=False
    for i in xrange(20):
        for foffset1 in lin_range(0, 1.99e4, 2e3):
            if start_wait:
                synchronize()
                time.sleep(t1)
            start_wait=True
        for foffset2 in staggered_range(lin_range(-1e5, 0.95e5, 2e4), 2):
            foffset=foffset1+foffset2
            e=shaped_pulses.fid(alpha,
                                i,
                                repetition_time=0.01,

```

```

        phase0=phase0,
        n=[3,1],
        f0=f0+foffset,
        factor=factor,
        attenuation=attenuation)
    e.set_description("foffset", foffset)
    e.set_description("pos", pos0)
    e.set_description("purpose", "tracking")
    yield e

synchronize()
time.sleep(0.1)

# evaluation, refinement
overview=data["Tracking/Signal_abs(foffset)"]
data["Tracking/runs/%03d"%tracking_run]=overview
x,y=overview.get_xydata()
def slope_function(p):
    # p=[position in kHz, slope_width in kHz, amplitude]
    model=(x-(p[0]*1e3))/(p[1]*1e3)
    model[model<-0.5]=-0.5
    model[model>0.5]=0.5
    model+=0.5
    return y-model*p[2]
opt_result=scipy.optimize.leastsq(slope_function, start_parameters)

pos_offset=2*int(opt_result[0][0]*1e3/gamma/G/full_step)
new_pos0=pos0-pos_offset
if (new_pos0<min(allowed_pos) or new_pos0>max(allowed_pos)):
    raise Exception("new_position outside allowed range")
pos0=new_pos0
start_parameters=opt_result[0]
tracking_run+=1
# cleanup data
for k in filter(lambda x: x.startswith("Tracking/"), data.keys()):
    if k.startswith("Tracking/runs/"):
        continue
    del data[k]

```

A.2 Simulations-Code

A.2.1 Bloch-Torrey Gleichung

Die theoretischen Grundlagen für diese Routinen werden in Abschnitt 4.5 besprochen. Die Umsetzung der Formeln der Bloch-Torrey Gleichung ist in Abschnitt 5.1.1 erläutert. Die Funktionen bilden Bausteine für alle Simulationen.

Die Funktion `R_z_RF_array` erzeugt ein Feld von Drehmatrizen für Magnetisierungsvektoren. Die Parameter sind: `B0` Feld mit Magnetfeldwerten je Schicht, `B1` Stärke des HF-Feldes, `dt` Zeitintervall der Drehung. Jede Matrix `m[i,:,:]` des Rückgabewerts gilt für eine Schicht im Gradienten.

```

def R_z_RF_array(B0, B1, dt):
    # effective field
    Beff=numpy.hypot(B1, B0)
    # ... and inclination to z axis
    sb=B1/Beff
    cb=B0/Beff
    # the precession

```



```

phi_t=Beff*(gamma*dt)
sc=numpy.sin(phi_t)
cc=numpy.cos(phi_t)
sb2=sb*sb
cb2=cb*cb
retval=numpy.array(((cb2*cc+sb2, cb*sc, (1.0-cc)*sb*cb),
                    (-cb*sc, cc, sb*sc),
                    ((1.0-cc)*sb*cb, -sb*sc, sb2*cc+cb2)),
                    dtype="Float64").transpose((2,0,1))
retval[Beff==0.0,...]=numpy.identity(3, dtype="Float64")
return retval

```

`pulse_matrices` berechnet Drehmatrizen für eine vorgegebene Zeit-Diskretisierung `dt0`, die z.B. der Diffusions-Zeit entspricht. Die Funktionsparameter sind: `b0_array` enthält B_0 -Feldwerte für jede z-Position, `b1_array` ist eine Liste aus (Zeitdauer, B_1 -Feld) Tupel. Das B_1 Feld ist beschränkt auf die x-Achsen-Richtung. Bei Bedarf werden diese Zeitintervalle geteilt, um die Zeitdiskretisierung `dt0` zu erreichen. Zurückgegeben wird eine Liste von (Dauer, Drehmatrizen) Tupeln, um z.B. mit `apply_pulse` einen (geformten) Puls auf eine vorgegebenes Magnetisierungsprofil anzuwenden.

```

def pulse_matrices(b0_array, b1_array, dt0):
    matrices_array=[[0.0, None]]
    difftime=0.0
    dot=numpy.dot
    for dt_pulse, b1 in b1_array:
        while dt_pulse>1e-9:
            if dt_pulse<dt0-difftime:
                dt=dt_pulse
            else:
                dt=dt0-difftime
            # do the pulse
            dt_pulse -=dt
            difftime+=dt
            if matrices_array[-1][0]==0.0:
                matrices_array[-1]=[dt, R_z_RF_array(b0_array, b1, gamma, dt)]
            else:
                m_old=matrices_array[-1][1]
                matrices_array[-1][0]+=dt
                m_new=R_z_RF_array(b0_array, b1, gamma, dt)
                m=numpy.empty_like(m_old)
                for i in xrange(3):
                    m[:, :, i]=(m_new.transpose((1,0,2))*m_old[:, :, i]).T.sum(axis=0)
                matrices_array[-1][1]=m
            if difftime>=dt0:
                matrices_array.append([0.0, None])
                difftime=0.0

    if matrices_array[-1][0]==0.0:
        del matrices_array[-1]

    return matrices_array

```

`create_pulse` fasst die Pulsformung und die Berechnung der Drehmatrizen zusammen, fügt die Totzeit ein. Die hier aufgerufene Funktion `sinc_shape` stimmt in der ersten Hälfte mit der gleichnamigen Funktion aus dem Experiment-Skript überein. Sie errechnet in der zweiten Hälfte aus `log_sinc_array` und `sign_array` nicht das Bit-Muster für die Pulsformung aus, sondern B_1 -Werte, die an `create_pulse` zurückgegeben werden.

```

def create_pulse(b0_array, B1, pulselength, factor, deadtime, dt0=None, n=[1,1]):
    pulse_array=sinc_shape(pulselength, n[0], n[1], factor)*B1

    dt_pulse_array=90e-9 # from SpinCore PulseBlaster
    if dt0 is None:
        dt0=dt_pulse_array*len(pulse_array)+deadtime

    # translate to list of time intervals of piecewise constant B1
    b1_list=[]

    for b1 in pulse_array:
        if not b1_list or b1_list[-1][1]!=b1:
            b1_list.append([dt_pulse_array, b1])
        else:
            b1_list[-1][0]+=dt_pulse_array

    # remove zero b1 field entries at front and end
    while b1_list[0][1]==0.0:
        del b1_list[0]
    while b1_list[-1][1]==0.0:
        del b1_list[-1]

    # append a deadtime
    while deadtime>0.0:
        b1_list.append([min(deadtime, dt0) ,0.0])
        deadtime-=b1_list[-1][0]

    p=pulse_matrices(b0_array, b1_list, dt0)

    return p

```

Das Ergebnis von `create_pulse` bzw. `pulse_matrices` wird viele hundert mal in der Simulation der periodischen Anregung benutzt, um die Pulse und FIDs zu berechnen. `apply_pulse` wendet schrittweise die vorher berechneten Drehmatrizen an und berechnet außerdem Diffusion sowie Relaxation. Ist der Parameter `fid` auf `True` gesetzt, so wird die Quermagnetisierung nach jedem Schritt berechnet und zusätzlich zurückgegeben.

```

import numpy.core.multiarray

def apply_pulse(m_array, p, dz=None, D=None, T1=None, T2=None, fid=False):
    correlate=numpy.core.multiarray.correlate
    if fid:
        fid_array=numpy.empty((len(p),2), dtype="Float64")
    for i, (dt,m) in enumerate(p):
        # rf field and precession
        m_array=(m.transpose((1,0,2))*m_array).T.sum(axis=0)
        # diffusion
        if D is not None and dz is not None:
            # diffusion
            r=D*dt/(dz)**2
            if r>0.5: print "Warning: r=",r, ">0.5"
            diffvector=numpy.array([r, 1.0-2.0*r, r], dtype="Float64")
            help_array=numpy.concatenate((m_array[:,1,...],
                                          m_array,
                                          m_array[-1:,...]))

            for j in xrange(3):
                m_array[:,j]=correlate(help_array[:,j], diffvector, mode=0)
        # relaxation
        if T1 is not None:
            # long. relaxation
            m_array[:,2]*=numpy.exp(-dt/T1)
            m_array[:,2]-=numpy.expml(-dt/T1)

```

```

    if T2 is not None:
        # trans. relaxation
        m_array[:, :2] *= numpy.exp(-dt/T2)
    if fid:
        fid_array[i, :] = m_array[:, :2].sum(axis=0)
    if fid:
        return m_array, fid_array
    else:
        return m_array

```

Zwischen den Pulsen wird nur die Diffusion und Relaxation der longitudinalen Komponente, nicht die transversale Magnetisierung, berücksichtigt (siehe Diskussion in Abschnitt 5.1.1).

```

def diffusion_interval(m_array, t, dz, D, T1=None):

    r=0.45 # stability condition
    dt=r/D*dz*dz
    if T1 is None:
        relaxationfactor=1.0
        relaxationconstant=0.0
    else:
        relaxationfactor=numpy.exp(-dt/T1)
        relaxationconstant=-numpy.expm1(-dt/T1)

    correlate=numpy.core.multiarray.correlate
    diffvector=numpy.array([r, 1.0-2.0*r, r], dtype="Float64")*relaxationfactor

    diffarray=numpy.concatenate(([0.0,], m_array[:, 2], [0.0,]))
    for i in xrange(int(t/dt)):
        # diffusion
        diffarray[0]=diffarray[1]
        diffarray[-1]=diffarray[-2]
        diffarray=correlate(diffarray, diffvector, 1)+relaxationconstant

    m_array[:, 2]=diffarray[1:-1]
    m_array[:, :2]=0.0
    return m_array

```

A.2.2 Simulation des Experiments

Simulation eines periodischen Experiments unter Berücksichtigung des Wandabstandes für Abschnitt 5.5.1:

```

def fids(distance, D, T1, B1):
    factor=1.0
    alpha=100e-6
    ts=100e-3
    deadtime=11.0e-6

    dz=0.1e-6
    # wall has no effect, when distance is larger than 0.5 mm
    z_array=numpy.arange(0.0, 1e-3, dz, dtype="Float64")-min(distance, 500e-6)
    # consider only a small region of Mx, My magnetization for fid
    fid_mask=numpy.abs(z_array)<20e-6
    b0_array=z_array*G

    dt0=numpy.floor(0.45/D*dz*dz/90e-9)*90e-9 # canged to 0.4 at 20081026
    p=create_pulse(b0_array, B1, alpha, factor, deadtime, dt0=dt0, n=[3,1])

    n=100

```

```

fids=numpy.empty((n,), dtype="Complex64")
m_array=numpy.zeros((z_array.shape[0], 3), dtype="Float64")
m_array[:,2]=1.0
for i in xrange(n):
    # pulse
    m_array=apply_pulse(m_array, p, dz, D, T1)
    fids[i]=m_array[fid_mask,0].sum()+1j*m_array[fid_mask,1].sum()
    # wait diffusion/relaxation time
    if i+1<n:
        m_array=diffusion_interval(m_array, ts-deadtime, dz, D, T1)
fids/=fids[0]
return fids.real

```

A.3 Abgleich von Simulation und Experiment

Die folgenden Unterabschnitte beschreiben den Code zur Auswertung der periodischen Experimente mit und ohne einseitige Beschränkung, der den Abschnitten 5.4 und 5.5 zu Grunde liegt.

A.3.1 Auswertungs- und Filter-Routine

Oft stellt es sich als nötig heraus, Messdaten noch einmal kritisch zu betrachten oder sie mit anderen Methoden auszuwerten. DAMARIS bietet durch die HDF-Dateien eine umfassende Dokumentation einer Messung (siehe Abschnitt 2.3.3). Mit dem folgenden Code ist möglich, im Nachhinein digitale Filter auf akkumulierte Signale anzuwenden, wenn man die spektrale Zusammensetzung der Störungen analysiert hat. Die Phasenkorrektur und der Mittelungsbereich für die FID-Höhe können ebenfalls nachträglich optimal gewählt werden.

Mit diesem Programm wurden die FIDs der periodischen Experimente für Abschnitt 5.5 ausgewertet, um ein optimales Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erzielen und die Fehler-Abschätzung zu berechnen.

```

def read_experimental_data(T):
    datafilename="%dGrad_WallDistance.h5"%T
    f=tables.openFile(datafilename, rootUEP="data_pool", mode="r")
    experimental_data=[]
    experimental_error=[]

    for g in f.root._f_iterNodes("Group"):
        if not g._v_name.startswith("dir_distance_"):
            continue

        # new distance
        distance=None
        FIDheight=[]
        FIDerror=[]
        FIDno=[]
        for h in g._f_iterNodes("Group"):
            if not h._v_name.startswith("dict_FID"):
                continue
            if distance is None:
                distance=float(h._v_attrs.description_distance)
                ts=float(h._v_attrs.description_ts)
                pulselength=alpha=float(h._v_attrs.description_alpha)

```

```

        factor=float(h._v_attrs.description_factor)
        print "distance=", distance, "ts=", ts
        thisFIDno=int(h._v_attrs.description_i)
        dwelltime=h.indices[0]["dwelltime"]
        if "filter_b" not in locals():
            # prepare a low pass filter
            fpass=500e3 # Hz
            fstop=1000e3 # Hz
            filter_b,filter_a=scipy.signal.iirdesign(wp=fpass*dwelltime*2.0,
                                                    ws=fstop*dwelltime*2.0,
                                                    gpass=2, #db
                                                    gstop=30, #db
                                                    ftype="butter")

        # apply filter in reverse time (background should be zero)
        d=h.accu_data[:,::2]
        for i in xrange(d.shape[1]):
            filter_y0=scipy.signal.lfilter(filter_b, filter_a, d[:,i][-1:0:-1])
            d[:,i][-1:0:-1]=filter_y0
        FIDno.append(int(h._v_attrs.description_i))
        FIDheight.append(d[140:300,:].mean(axis=0))
        FIDerror.append(d[-1000:,:].std(axis=0)/numpy.sqrt(1.0*d[140:,300].size))
    # found any data?
    if len(FIDno)<1:
        continue
    FIDno=numpy.array(FIDno)
    FIDheight=numpy.array(FIDheight)
    FIDerror=numpy.array(FIDerror)
    FIDno_sort=FIDno.argsort()
    FIDheight=FIDheight[FIDno_sort,0]+1j*FIDheight[FIDno_sort,1]
    FIDerror=FIDerror[FIDno_sort,0]+1j*FIDerror[FIDno_sort,1]
    firstFID=FIDheight[0]
    # division by firstFID: normalization and phase correction
    experimental_data.append([int(distance/1e-8)*1e-8, (FIDheight/firstFID).real])
    experimental_error.append([int(distance/1e-8)*1e-8, (FIDerror/firstFID).real])
f.close()
return experimental_data, experimental_error

```

A.3.2 Least-Square Fits

Mit der Methode der kleinsten Quadrate wurden die freien Parameter D , T_1 und B_1 der Simulation an die Messdaten angepasst. Je nach Rechnerleistung und Wert der Diffusionskonstante D dauert eine Auswertung eines Parameter-Satzes bis zu 2 Stunden. Die Optimierungsrechnungen wurden gleichzeitig auf verschiedenen Linux-Arbeitsplatzrechnern der AG Fujara und AG Vogel durchgeführt. Eine ausführliche Einführung zum Levenberg-Marquardt Algorithmus zur Ermittlung der Parameter mit den kleinsten Fehlerquadraten und deren Standardabweichungen ist in [PTVF07] zu finden.

```

T=30 # read data from measurement at 30 degree centigrade
# experimental data
exp_data, exp_error=read_experimental_data(T)

result_cache={}

def optimize_function(p):
    D=p[0]*1e-9 # m^2/s
    T1=p[1] # s
    B1=p[2]*1e-4 # T

```


Anhang B

Schaltpläne

Die folgenden digitalen Schaltpläne sind im Rahmen dieser Arbeit erstellt worden. Die Schaltungen wurden in Zusammenarbeit mit der Elektronik-Werkstatt des Instituts für Festkörperphysik entworfen und dort gefertigt. Sie dienen als Bindeglied zwischen der Pulskarte und den während einer NMR-Pulssequenz anzusteuern den Geräten. Die Übersicht in Abbildung B.1 gibt den Aufbau für geformte HF-Pulse wieder. Der Standard-Aufbau besteht jedoch nur aus P119A/B für die PTS-Dekade. Die Logik dieser Schaltungen wird vom Backend (siehe Abschnitt 2.3.2) entsprechend der NMR-Pulssequenz angesteuert. Der NMR-Physiker muss also die Details dieser Schaltungen nicht kennen.

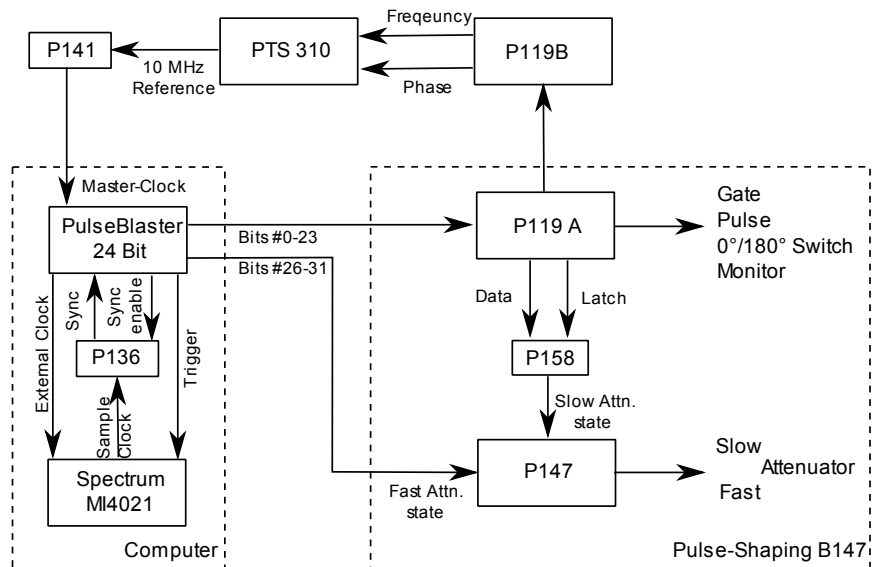


Abbildung B.1: Schaltbild der Logik- und Zeitbasis-Anschlüsse. Der Hochfrequenz-Pfad ist in Bild 3.17 beschrieben.

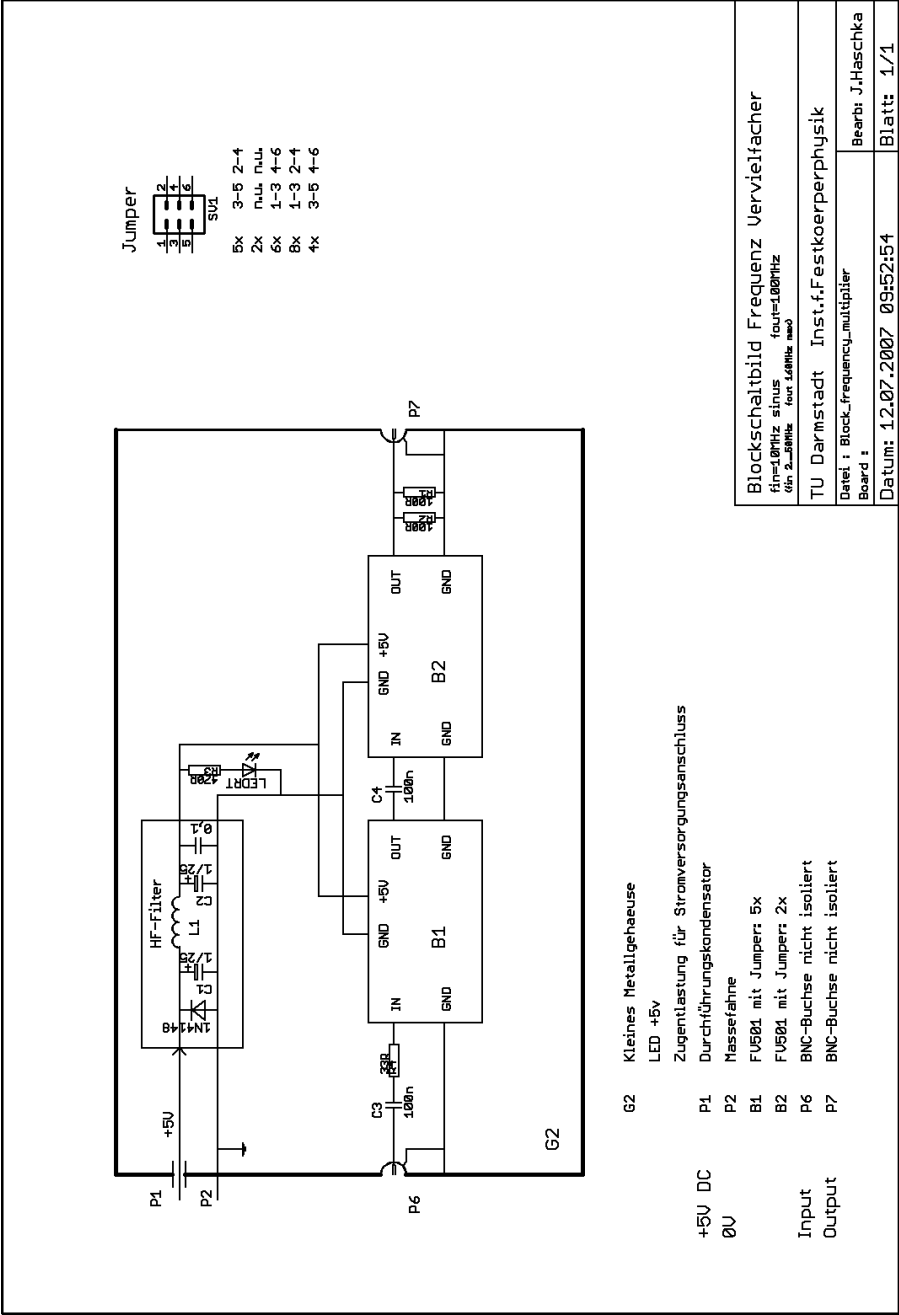


Abbildung B.2: P141 verzeihnfacht die Sinus-förmige 10 MHz Referenz-Frequenz der PTS-Dekade, so dass sie als Frequenzbasis für die Puls- und ADC-Karte verwandt werden kann. Die Auswirkungen der instabilen PulseBlaster 100 MHz Uhr werden in Abschnitt 2.4.5 diskutiert. Die Frequenzvervielfacher wurden von der Firma AK MODUL-BUS Computer GmbH bezogen.

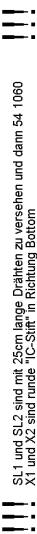
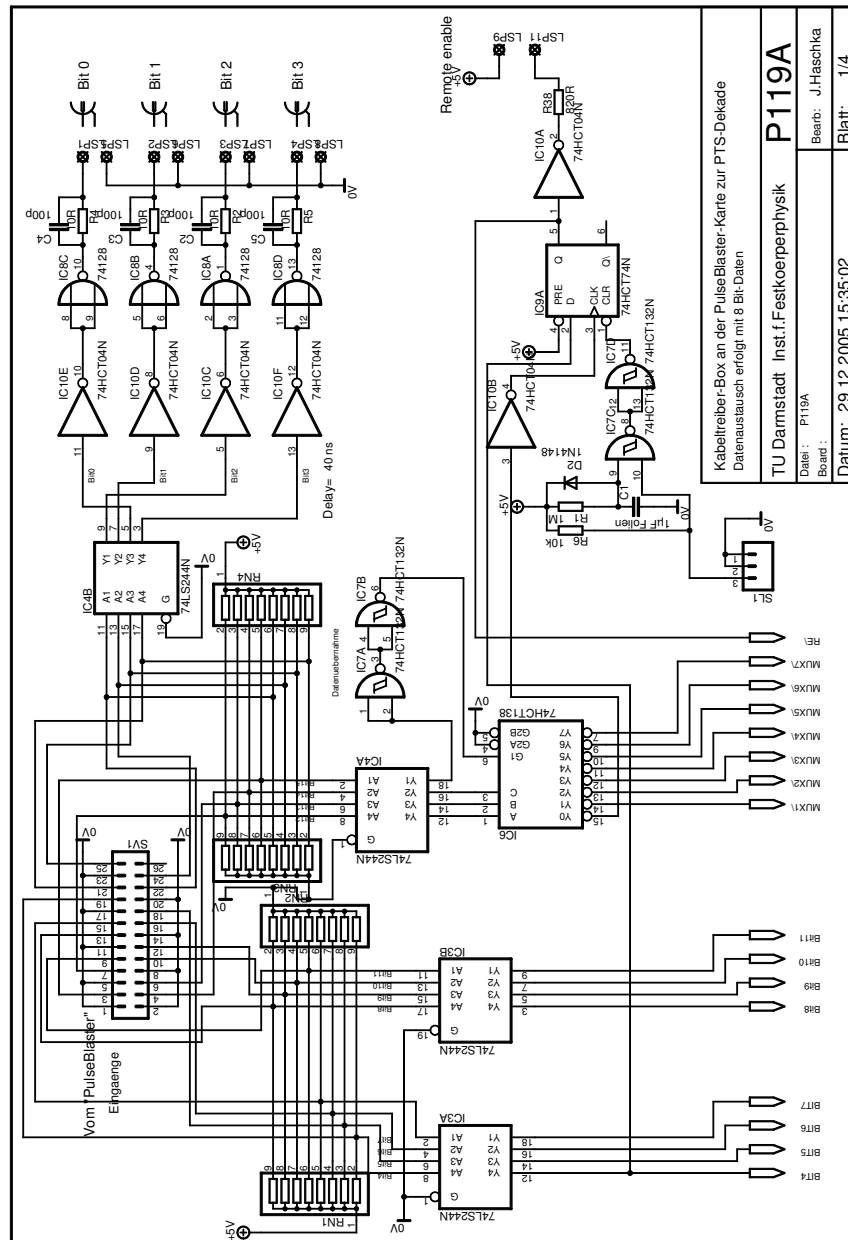
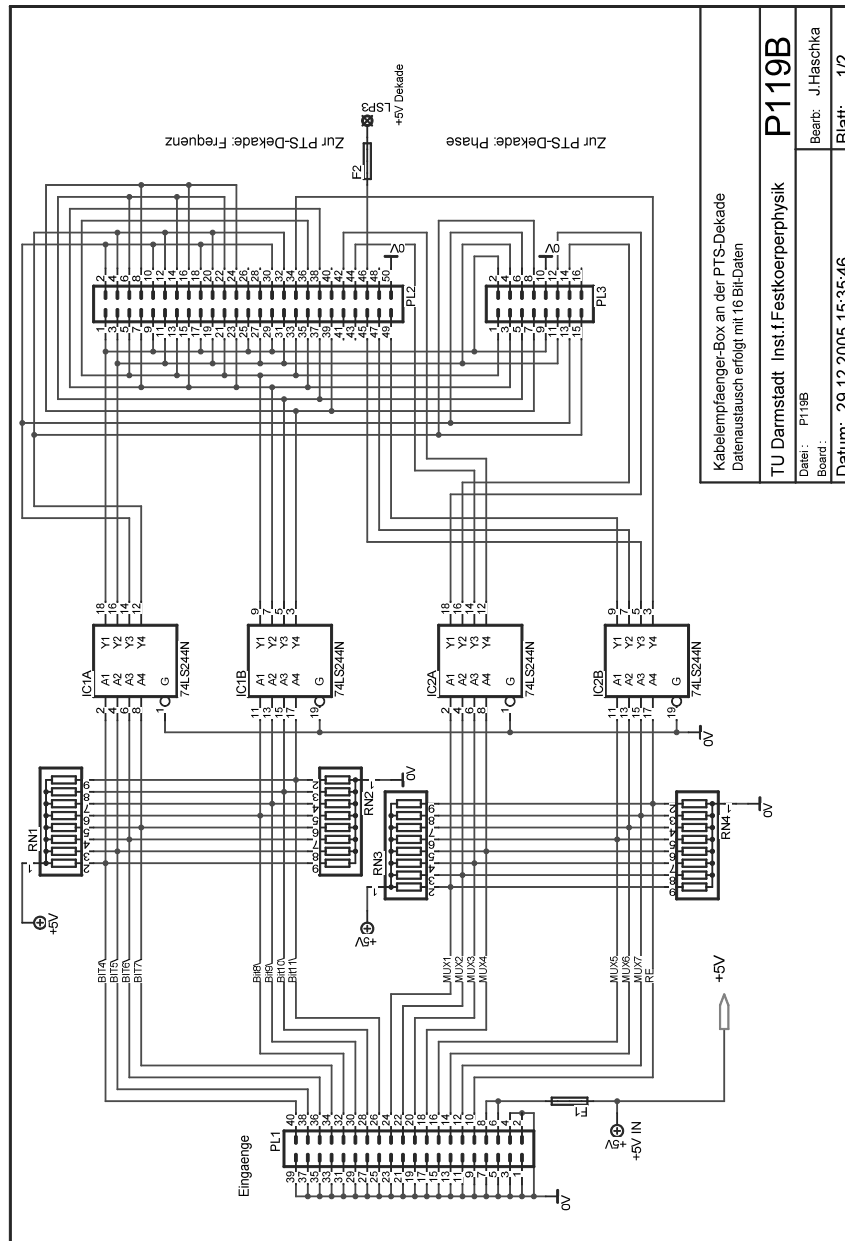


Abbildung B.3: Schaltplan der Synchronisationskarte P136: Sie erlaubt der Pulskarte auf den Sampling-Takt der ADC-Karte zu warten. Die Notwendigkeit synchronisierter Datenaufnahme bei niedrigen Sampling-Raten wird in Abschnitt 2.4.5 erläutert. P136 wird auf die ADC-Karte Spectrum MI4021 aufgesteckt und versorgt sie mit der Betriebsspannung und der Sample-Clock (IN 1). Die Aktivierung erfolgt über IN2 und die fallende Flanke zur Synchronisation wird von OUT an den Trigger des PulseBlaster gesendet. Ein Zeitdiagramm ist in Abbildung 2.9 wiedergegeben.



09.10.2006 09:42:44 \\Server-ew\volume (e)\Server\Projekte\Platinen\P100- AG Fujara\P119 PTS Dekade Kabeltreiber\P119A.sch (Sheet: 1/4)

Abbildung B.4: Schaltplan des PTS Interfaces P119 (Teil A, Anschluss an die Puls-karte) mit dem Demultiplexer (IC 6) für die Adressierung der PTS-Dekaden Register sowie dem Speicher für das Remote-Enable-Flag (IC 9), siehe 2.4.6. Die Bits 0 bis 3 werden von Treiber-Endstufen (IC 10C–10F) direkt bereitgestellt. Typischerweise ist Bit 0 mit dem Gate und Bit 1 mit dem Puls-Schalter für Rechteckpulse verbunden.



09.10.2006 09:44:47 \\Server-ew\volume (e)\Server\Projekte\Platinen\P100- AG Fujara\P119 PTS Dekade Kabeltreiber\P119B.sch (Sheet: 1/2)

Abbildung B.5: Teil B des PTS Interfaces P119, welcher direkt an die PTS-Dekade angeschlossen ist. Die zusätzlichen Treiber-Bausteine (IC 1 und IC 2) sorgen für schnellen Pegel-Wechsel an den PTS-Dekade-Anschlüssen, um zuverlässige und maximale Übertragungsgeschwindigkeit zu gewährleisten. Die Verschaltung der Pfostenleisten PL2 und PL3 stellt allen Registern die Datensignale zur Verfügung.

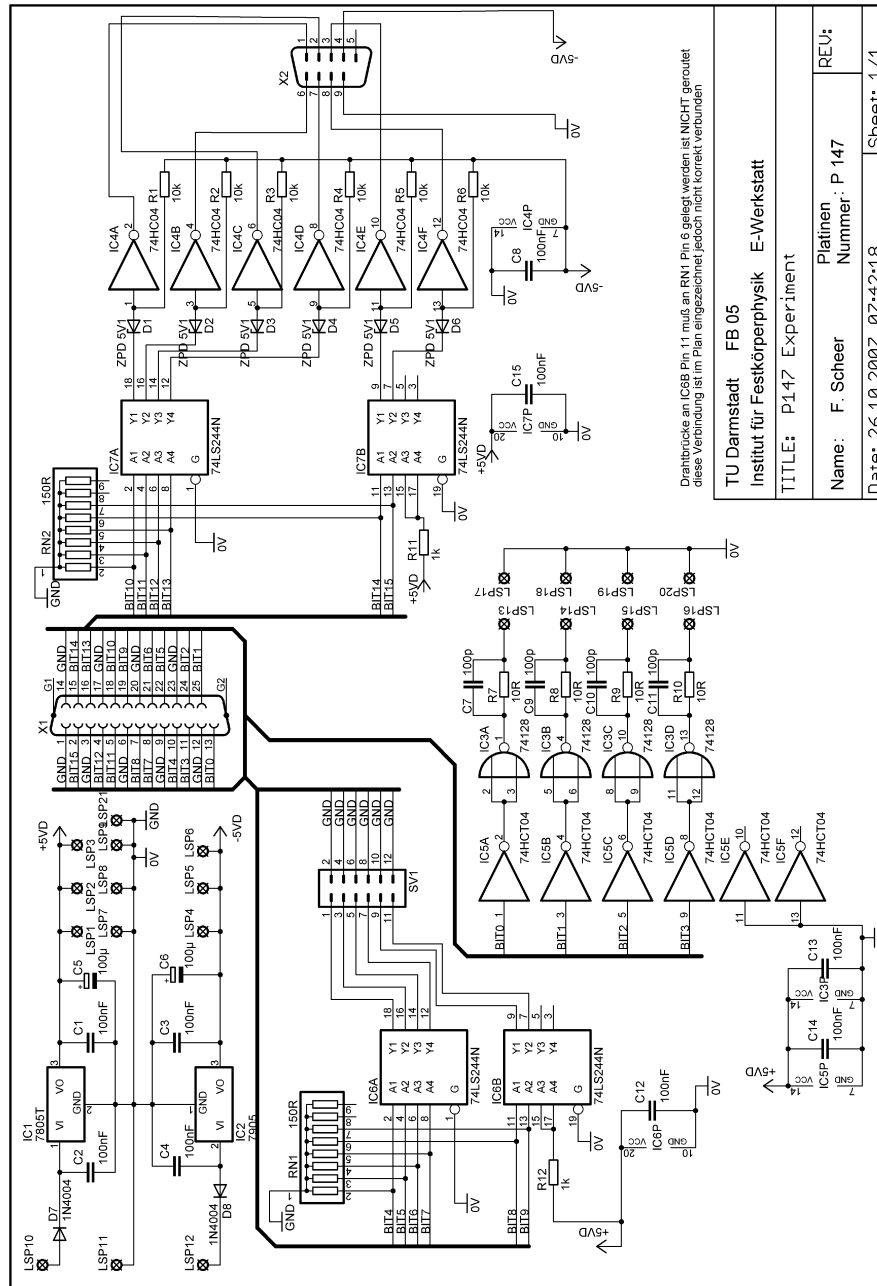


Abbildung B.6: Schaltplan der Abschwächer-Ansteuerung P147, welche ursprünglich mit den Bits 0–23 des PulseBlaster betrieben wurde [Kre08]. An die SUB-D X2 Buchse wird der schnelle Abschwächer Hittite HMC-424LH5 angeschlossen; dieser erfordert -5 V Pegel. SV 1 ist mit dem langsamen Abschwächer von MiniCircuits verbunden. Diese Platine ist nun in B147 integriert. Die Bits 0–3 sind ungenutzt. Bit 10 bis 13 dieser Karte werden für den schnellen Abschwächer von Bit 26–31 des PulseBlaster angesteuert. Bit 4–9 sind mit der Adapterplatine P158 verbunden.

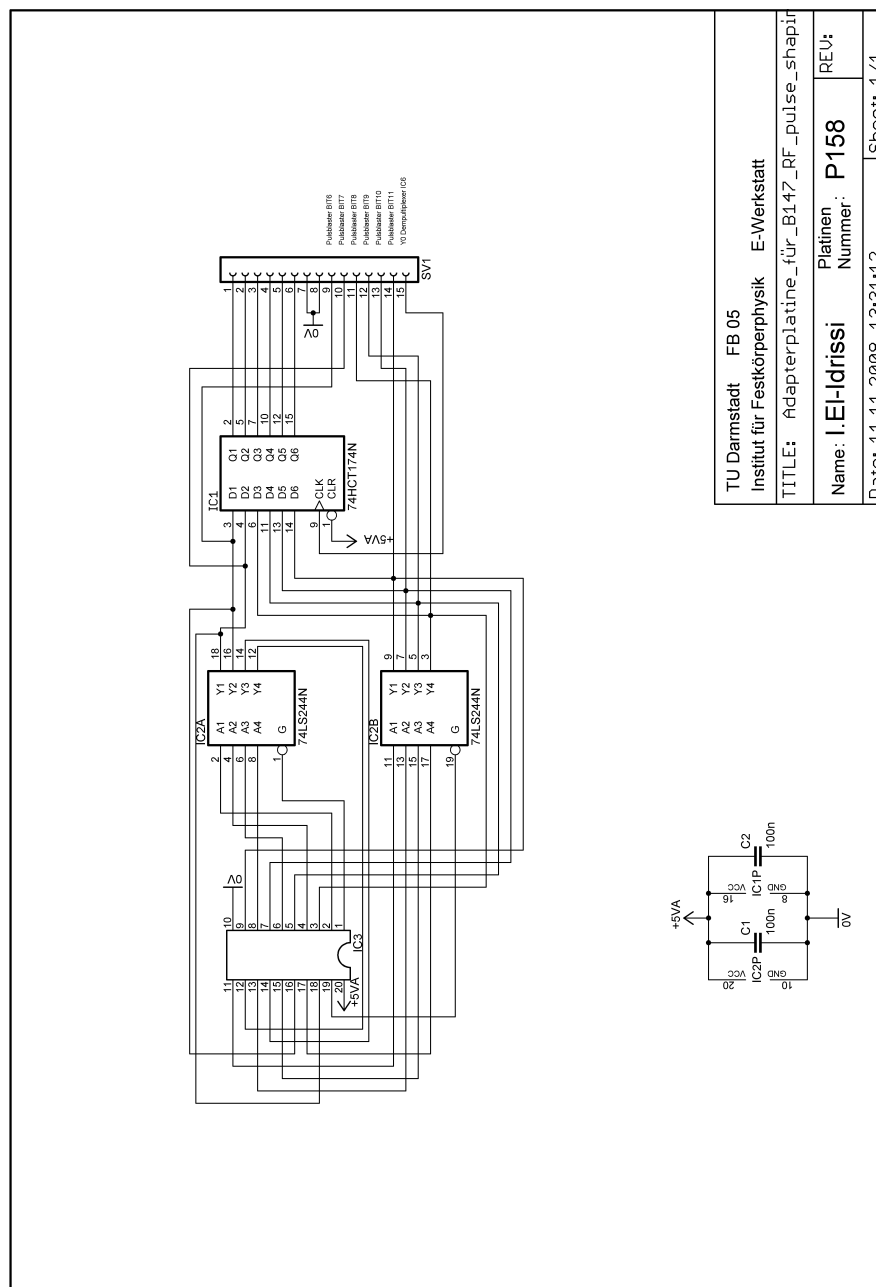


Abbildung B.7: Speicherelement für den langsamen Abschwächer MiniCircuits ZSAT-31R5. Die Platine wird bei IC 3 auf P119A aufgesteckt. IC3 ist der Leitungstreiber für die Daten. Das Datenübernahmesignal wird über eine separat angelötete Leitung an Y0 des IC 6 auf P119A (=Adresse 0) entnommen. Die Speicherausgänge Q1 – Q6 sind über SV 1 an die entsprechenden Eingänge von P147 angeschlossen. Der langsame Abschwächer wird über die Funktion `set_frequency_amplitude` (siehe Abschnitt 3.5) angesprochen.

Anhang C

Lebenslauf

Adresse:

Achim Gädke
Heidelberger Straße 15
64283 Darmstadt

Lebenslauf:

| | |
|------------------------------------|---|
| 9. Mai 1974 | Geburt in Haan (Rhld.) |
| Sommer 1980 | Einschulung in die Grundschule Steinkulle/Haan |
| Sommer 1985 | Wechsel zum Städtischen Gymnasium Haan |
| 4. Juni 1994 | Abitur |
| Juli 1994 - September 1995 | Zivildienst in der Rheinischen Landesklinik Langenfeld |
| Oktober 1995 | Beginn des Studiums der Physik an der Universität zu Köln |
| März 1998 | Diplom-Vorprüfung in Physik |
| September 1998 - September 2002 | Beschäftigung am Zentrum für Angewandte Informatik Köln |
| Juni 2002 | Abschluss der mündlichen Diplomprüfungen in Köln |
| Oktober 2002 - September 2003 | Diplomarbeit bei Prof. Dr. F. Fujara in der Festkörper-Physik der TU Darmstadt |
| November 2003 - Dezember 2008 | Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Dr. habil. Nestle |

Anhang D

Danksagung

Viele Leute haben auf sehr unterschiedlicher Weise zum Entstehen dieser Arbeit mitgewirkt und ihnen allen gilt mein Dank.

Zu allererst möchte ich meinem „zu Hause“ danken, der Wohngemeinschaft, seit vielen Jahren bestehend aus Franzi, Georg und Seraphine. Wir haben viel zusammen gelacht, gearbeitet und gefrühstückt.

Viele Freunde haben mich insbesondere während den letzten zwei Jahren mit der Uni teilen müssen. Für viel Verständnis und Rücksicht danke ich Manuela und Kathrin. Auch hätte ich gerne mehr Zeit gehabt für Bernhard, Anja, Uli, Kristina, Rael, Holger, Sandra, Sven, Yvonne, Andreas, Sven, Pierre, Gunter, Maria und viele andere. Danke für die vielen Besuche, Anrufe, Emails, Ausflüge Briefe und Urlaube von und mit Euch.

Meinen Eltern möchte ich danken, dafür dass ich hier bin. Ich hätte das Gymnasium und viele andere Herausforderungen ohne Euch nicht überstanden. Gefreut hat mich alle Zeit die rege Anteilnahme von meinem Bruder Martin und Christel & Manfred Friedrich.

Für die Gelegenheit zur Doktorarbeit möchte ich mich bei Nikolaus Nestle und Franz Fujara bedanken. Nikolaus Nestle schlug das Thema dieser Arbeit vor, er trug mit einem offenen Ohr und vielen guten Ratschlägen sehr zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Meinen Büro-Genossen Burkhard Geil, Patryk Gumann, Oliver Lips und Markus Rosenstihl danke ich für Hilfsbereitschaft und Abwechslung („Feste arbeiten, Feste feiern“). Dieser Dank gilt auch für die vielen langjährigen wissenschaftlichen Mitarbeitern der AGs Fujara, Nestle und (neuerdings) Vogel: Alexei Privalov, Marco Scheuermann, Florian Löw, Holger Stork, Sina Gumann, Markus Nolte, Christian Tacke, Sorin Lusceac, Danuta Kruk und den „Benner-Jungs“ für die gute Nachbarschaft. Darüber hinaus möchte ich Boris Leu, Florian Greil, Pallavi Thiagarajan, Manfred Dietz, Katrin Winkel, Annika Hamburger, Christian Köhler und Sofya Raleva erwähnen.

Christoph Pistner, Richard Finkh, Matthias Englert, Regina Hagen, Wolfgang

Liebert und Brigitte Schulda von IANUS haben für viele interessante Veranstaltungen gesorgt, ohne die (mein Leben in) Darmstadt langweilig wäre.

Christopher Schmitt und Holger Benjamin Kresse trugen durch ihre Arbeiten zu den instrumentellen Entwicklungen von DAMARIS und dem Magnex-Gradienten Spektrometer bei.

Diese Arbeit wäre nicht erfolgreich geworden ohne die schnelle und kompetente Hilfe durch D. Cieslikowski von Magnex, E. Dubovy von Starna, M. Buszko von SpinCore, O. Rovini von Spectrum und Claus-Dieter Bredl als Ultima-Ratio für alle Probleme rund um Technik, Computer und Elektronik.

Über die Hilfsbereitschaft von und der Zusammenarbeit mit vielen, vielen weiteren Leuten habe ich mich gefreut, sie seien hier erwähnt:

- Die Techniker und Ingenieure dieser Arbeitsgruppe: Hans-Joachim Haschka, Harald Plößer und Frank Fischer
- Ganz besonderen Dank an Klaus Weber, dem Leiter der Elektronik-Werkstatt, sowie sein Team: Christine Weber, Florian Scheer, Ibrahim El-Idrissi, den vielen anderen Angestellten und Auszubildenden
- Stellvertretend für die gesamte Mechanik-Werkstatt: Herr Nicolai und Herr Rutscher
- Die Sekretärinnen Jana Deimel, Natascha Kalougina, Dagmar Wolf-Hollenbach und Barbara Böttcher
- Dem Team von eexercise: Joachim Enders, Marius Schäfer und Christoph Hessler
- Die E-Lehre im Grundpraktikum: Harald Lehmberg, Thomas Blochowicz und Frau Beeskow
- Die Crew der Vorlesungsvorbereitung: Nik Sotnik, Bert Schöne, Frauke Müller und Erik Kremser
- Frau Ruth Laeri für die Hilfsbereitschaft und Sorgfalt, mit der sie die Fachbereichsbibliothek führt
- Mit Sicherheit habe ich jemanden vergessen...

... natürlich all die Leute, die uns so selbstverständlich helfen, dass man sie nie recht bemerkt: Die Hausmeister Thomas Walouch, Friedrich Witzler und Arkadius Axtmann, Poststelle, Reinigungs-Leute und Handwerker aus den drei „Gewerken“ aus Dezernat IV C.

Literaturverzeichnis

- [Abr96] ABRAGAM, A.: *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, 1996.
- [AFG⁺03] ALTMANN, JÜRGEN, FRANZ FUJARA, ACHIM GÄDKE, MARKUS NOLTE und ALEXEI PRIVALOV: *Detection of TNT containing mines using NQR/NMR cross-relaxation*. In: *EUDEM2 SCOT Proceedings*, Juli 2003.
- [Ana99] ANALOG DEVICES, INC.: *A Techical Tutorial on Digital Signal Synthesis*, 1999.
- [Api02] APIH, THOMAŽ: *PBC – PulseBlasterCompiler (Version 0.1-alpha)* <http://www.spincore.com/CD/Xtras/GUI-Slovenia/>. Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slowenien, Februar 2002.
- [BHE⁺00] BĂLIBANU, F., KIDIST HAILU, R. EYMAEL, D. E. DEMCO und B. BLÜMICH: *Nuclear Magnetic Resonance in Inhomogeneous Magnetic Field*. *Journal of Magnetic Resonance*, 145:246–258, 2000.
- [BHP46] BLOCH, F., W. W. HANSEN und M. PACKARD: *The Nuclear Induction Experiment*. *Phys. Rev.*, 70(7-8):474–485, Oct 1946.
- [Blo57] BLOEMBERGEN, N.: *Proton Relaxation Times in Paramagnetic Solutions*. *Journal of Chemical Physics*, 27(2):572–573, August 1957.
- [Blo64] BLOCH, F.: *Physik-Nobelpreis-Vortrag 1952: The principle of nuclear induction*. In: *Nobel Lectures, Physics 1942-1962*. Elsevier Publishing Company, 1964.
- [BPP48] BLOEMBERGEN, N., E. M. PURCELL und R. V. POUND: *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption*. *Physical Review*, 73(7), April 1948.
- [BRJ99] BOOCH, GRADY, JAMES RUMBAUGH und IVAR JACOBSON: *The Unified Modeling Language User Guide*. Object technology series. Addison-Wesley, 1999.

- [BS91] BRONSTEIN, I. N. und K. A. SEMENDJAJEW: *Taschenbuch der Mathematik*. Teubner, 25 Auflage, 1991.
- [But00] BUTTKUS, BURKHARD: *Spectral Analysis and Filter Theory in Applied Geophysics*. Springer, 2000.
- [Cal93] CALLAGHAN, PAUL T.: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Oxford University Press, 1993.
- [CE88] CALLAGHAN, P. T. und C. D. ECCLES: *Diffusion-Limited Resolution in Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Journal of Magnetic Resonance, 78:1–8, 1988.
- [CES97] CALLAGHAN, P. T., C. D. ECCLES und J. D. SEYMOUR: *An earth's field nuclear magnetic resonance apparatus suitable for pulsed gradient spin echo measurements of self-diffusion under Antarctic conditions*. Review of Scientific Instruments, 68(11):4263–4270, November 1997.
- [CFG⁺94] CHANG, INYONG, FRANZ FUJARA, BURKHARD GEIL, GERALD HINZE, HANS SILLESCU und ALBERT TÖLLE: *New Perspectives of NMR in ultrahigh static magnetic field gradients*. Journal of Non-Crystalline Solids, 172-174:674–681, 1994.
- [COD06] CODATA *Internationally recommended values of the Fundamental Physical Constants*, 2006.
- [CP54] CARR, H. Y. und E. M. PURCELL: *Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments*. Physical Review, 94(3):630–638, 1954.
- [Cra90] CRANK, JOHN: *The mathematics of diffusion*. ClarendonPress, Oxford, zweite Auflage, 1990.
- [CRKH05] CORBERT, JONATHAN, ALESSANDRO RUBINI und GREG KROAH-HARTMAN: *Linux Device Drivers*. O'Reilly, dritte Auflage, Februar 2005.
- [CSP02] CIOBANU, LUISA, D. SEEBER und CHARLES H. PENNINGTON: *3D MR microscopy with resolution 3,7 μm by 3,3 μm by 3,3 μm* . Journal of Magnetic Resonance, 158:178–182, Juli 2002.
- [CWP03] CIOBANU, LUISA, ANDREW G. WEBB und CHARLES H. PENNINGTON: *Magnetic resonance imaging of biological cells*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 42:69–93, März 2003.

- [CWP04] CIOBANU, LUISA, ANDREW G. WEBB und CHARLES H. PENNINGTON: *Signal enhancement by diffusion: experimental observation of the “DESIRE” effect*. Journal of Magnetic Resonance, 170:252–256, 2004.
- [cyg08] *Cygwin homepage*. Homepage, 2008. <http://www.cygwin.com/>.
- [Dat00] DATEL, 11 Cobot Boulevard, Mansfield, MA 02048 U.S.A: *User Manual for PCI-416*, Juni 2000.
- [Del08] *Delta NMR Software*, 2008.
- [Dit08] DITTER, MICHAEL: *Master Thesis Proposal “Entwicklung und Test eines orts aufgelösten mechanischen Field-Cycling Spektrometers”*, November 2008.
- [dmf] *dmfit* <http://crmht-europe.cnrs-orleans.fr/dmfit/>.
- [DOCV04] D’ERRICO, GERADRDINO, ORNELLA ORTONA, FABIO CAPUANO und VINCENZO VITAGLIANO: *Diffusion Coefficients for the Binary System Glycerol+Water at 25°C*. Journal of Chemical Engineering Data, 49:1665–1670, 2004.
- [EC86] ECCLES, C. D. und P. T. CALLAGHAN: *High-resolution Imaging. The NMR microscope*. Journal of Magnetic Resonance, 68(2):393–398, Juni 1986.
- [Ein05] EINSTEIN, ALBERT: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik, 17, 1905.
- [exp08] *expat parser* <http://expat.sourceforge.net/>, 2008.
- [FF94] FLEISCHER, GERALD und FRANZ FUJARA: *NMR as a Generalized Incoherent Scattering Experiment*. NMR: Basic Principles and Progress, 30, 1994.
- [FR81] FUKUSHIMA, EIICHI und STEPHEN B.W. ROEDER: *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*. Westview Press, 1981.
- [FSU] *MRI Scanner Gradient Magnets in MRI Tutorial of Florida State University*.
- [Gäd03] GÄDKE, ACHIM: *Verstärkung von ^{14}N -NQR-Signalen mittels Doppelresonanzverfahren zur Landminendetektion*. Diplomarbeit, Institut für Festkörper-Physik, TU Darmstadt, 2003.

- [Gei98] GEIL, BURKHARD: *Measurement of Translational Molecular Diffusion Using Ultrahigh Magnetic Field Gradient NMR*. Concepts in Magnetic Resonance, 10(5):299–321, April 1998.
- [GFG⁺07] GÄDKE, ACHIM, KAREN FRIEDEMANN, PETRIK GALVOSAS, FRANK STALLMACH, JÖRG KÄRGER und NIKOLAUS NESTLE: *Water self-diffusion studies in complex materials with fast-relaxing components: Static and pulsed field methods revisited*. Diffusion Fundamentals, 5:5.1–5.16, 2007.
- [GHJV99] GAMMA, ERICH, RICHARD HELM, RALPH JOHNSON und JOHN M. VLISSIDES: *Design Patterns: Elements of Reusable Object-Oriented Software*. Professional Computing Series. Addison-Wesley, 1999.
- [Gie03] GIESSIBL, FRANZ J.: *Advances in atomic force microscopy*. Rev. Mod. Phys., 75(3):949–983, Jul 2003.
- [Gla] *Glade - GTK Graphical User Interface Builder* <http://glade.gnome.org/>.
- [GN05] GÄDKE, ACHIM und NIKOLAUS NESTLE: *Apparent longitudinal relaxation of mobile spins in thin, periodically excited slices*. Diffusion Fundamentals, 3:38.1–38.12, 2005.
- [GP95] GOELMAN, GADI und MANFRED G. PRAMMER: *The CPMG Pulse Sequence in Strong Magnetic Field Gradients with Applications to Oil-Well Logging*. Journal of Magnetic Resonance, Series A, 113:11–18, 1995.
- [GRS⁺07] GÄDKE, ACHIM, MARKUS ROSENSTIHL, CHRISTOPHER SCHMITT, HOLGER STORK und NIKOLAUS NESTLE: *DAMARIS – A Flexible and Open Software Platform for NMR Spectrometer Control*. Diffusion Fundamentals, 5(6):1–9, 2007.
- [GTK] *The Gimp Toolkit (GTK) Widget Set* <http://www.gtk.org/>.
- [Hah50] HAHN, E. L.: *Spin Echoes*. Physical Review, 80(4):580–601, November 1950.
- [Ham07] HAMBURGER, ANNIKA: *Ortsaufgelöste NMR an schwerionenbestrahlten LiF-Kristallen (Bachelor-Arbeit)*, September 2007.
- [HCF⁺08] HIBLOT, NICOLAS, BENOIT CORDIER, MAUDE FERRARI, ALAIN RETOURNARD, DENIS GRANDCLAUDE, JEROME BEDET, SEBASTIEN LECLERC und DANIEL CANET: *A fully homemade ¹⁴N quadrupole resonance spectrometer*. Comptes Rendus Chimie, 11(4-5):568–579, 2008. GERM 2007.

- [hdf08] *Hierarchical Data Format Homepage* <http://hdfgroup.com/HDF5/>, 2008.
- [HHS00] HOLZ, MANFRED, STEFAN R. HEIL und ANTONIO SACCO: *Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate 1H NMR PFG measurements*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2:4740–4742, 2000.
- [Hin94] HINZE, GERALD: *NMR Ablaufsteuerung*. am 23.5.2008 im Labor aufgefunden, Mainz, Oktober 1994.
- [HK05] HEITJANS, PAUL und JÖRG KÄRGER (Herausgeber): *Diffusion in Condensed Matter*. Springer, 2005.
- [HLMH88] HARRISON, LIONEL G., S. D. LUCK, B. D. J. P. MUNASINGHE und LAURENCE D. HALL: *Magnetic resonance imaging approaching microscopic scale: maturation stages of Acetabularia mediterranea reproductive caps*. Journal of Cell Science, 91:379–388, 1988.
- [HO⁺07] HINSEN, KONRAD, TRAVIS E. OLIPHANT et al.: *Computing in Science & Engineering, special issue on python*. Computing in Science and Engineering, 9(3):9–89, Mai 2007.
- [Hoo06] HOOK, BRIAN: *Portabler Code - Einführung in die plattformunabhängige Softwareentwicklung*. Open Source Press, München, 2006.
- [IMT96] IMTEC GMBH, Uhlandstraße 16, D-71522 Backnang: *PC-SCOPE-Karte T3230/T12840*, Dezember 1996.
- [JSBM06] JOCHIMSEN, THIES H., ANDREAS SCHÄFER, ROLAND BAMMER und MICHAEL E. MOSELEY: *Efficient simulation of magnetic resonance imaging with Bloch-Torrey equations using intra-voxel magnetization gradients*. Journal of Magnetic Resonance, 180:19–38, Januar 2006.
- [Jv04] JOCHIMSEN, THIES H. und MICHAEL VON MENGERSHAUSEN: *ODIN — Object-oriented Development Interface for NMR*. Journal of Magnetic Resonance, 170:67–78, 2004.
- [Ker] *Linux Kernel Source* <http://www.kernel.org/>.
- [KHM08] KUEHN, SEPPE, STEVEN A. HICKMAN und JOHN A. MAROHN: *Advances in mechanical detection of magnetic resonance*. Journal of Chemical Physics, 128(5), FEB 2008.
- [Kim97] KIMMICH, RAINER: *NMR: tomography, diffusometry, relaxometry*. Springer, 1997.

- [KR98] KERNIGHAN, BRIAN W. und DENNIS M. RITCHIE: *The C programming language*. Prentice-Hall software series. Prentice-Hall, zweite Auflage, 1998.
- [Kre08] KRESSE, HOLGER BENJAMIN: *NMR Pulsformung (Bachelor-Arbeit)*, Januar 2008.
- [KSK95] KIMMICH, RAINER, B. SIMON und H. KÖSTLER: *Magnetization-Grid Rotating-Frame Imaging Technique for Diffusion and Flow Measurements*. Journal of Magnetic Resonance, Series A, 112:7–12, 1995.
- [KSPR02] KINCHESH, PAUL, SCOTT A. SMITH, ALASDAIR R. PRESTON und EDWARD W. RANDALL: *GAMMA Simulations of Stry Field Responses: Slice Thickness and Pulse Calibration*. Journal of Magnetic Resonance, 154:252–260, Januar 2002.
- [Kuc91] KUCHLING, HORST: *Taschenbuch der Physik*. Harri Deutsch, 1991.
- [Lan04] LANGTANGEN, HANS PETTER: *Python Scripting for Computational Science*. Texts in Computational Science and Engineering. Springer, erste Auflage, 2004.
- [Lev97] LEVITT, MALCOM H.: *The Signs of Frequencies and Phases in NMR*. Journal of Magnetic Resonance, 126:164–182, 1997.
- [Lev08] LEVITT, MALCOM H.: *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, 2nd ed. Auflage, 2008.
- [Lip00] LIPS, OLIVER: *Laborbuch Magnex-Gradient*. Technischer Bericht, AG Fujara, Institut für Festkörper-Physik, TU-Darmstadt, Februar 2000.
- [LKK⁺01] LEE, S.-C., K. KIM, J. KIM, S. LEE, J. YI, S. KIM, K. HA und C. CHEONG: *One micrometer resolution NMR microscopy*. Journal of Magnetic Resonance, 150:207–213, 2001.
- [LM] LAUTERBUR, PETER C. und PETER MANSFIELD: *Medizin-Nobelpreis-Vortrag 2003: Kernspin-Tomographie*.
- [LRGR07] LUSCEAC, S. A., I. ROGGAZ, J. GMEINER und E. A. ROESSLER: *²H nuclear magnetic resonance study on the molecular motion in cyano-adamantane. II. Orientationally ordered and glassy crystalline phase*. Journal Of Chemical Physics, 126(1), Januar 2007.
- [Mag94] MAGNEX SCIENTIFIC LTD., Abigdon, Oxon, England: *Operating Instructions for a 1.8T/cm Gradient Magnet System (Version b)*, Mai 1994.

- [Mat] *Matplotlib – Python 2D plotting library* <http://matplotlib.sourceforge.net/>.
- [MBM06] MITCHEL, J., PETER BLÜMLER und P. J. McDONALD: *Spatially resolved nuclear magnetic resonance studies of planar samples*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 48:161–181, Juni 2006.
- [Mes] *MestreNova NMR Daten Analyse* <http://www.mestrec.com/>.
- [MP65] MICHEL, D. und H. PFEIFER: *Wandeffekte bei der kernmagnetischen Relaxation in Flüssigkeiten*. Zeitschrift für Naturforschung, 20 a:220–226, 1965.
- [MPDR07] MAMIN, H. J., M. POGGIO, C. L. DEGEN und D. RUGAR: *Nuclear magnetic resonance imaging with 90-nm resolution*. nature nanotechnology, 2:301–306, Mai 2007.
- [MW01] MEHRING, MICHAEL und VOLKER A. WEBERRUSS: *Object-oriented magnetic resonance : classes and objects, calculations and computations*. Academic Press, 2001.
- [Nat08] *National Instruments LabVIEW Homepage* <http://www.ni.com/labview/>, 2008.
- [NGG⁺01] NESTLE, NIKOLAUS, PETRIK GALVOSAS, OLIVER GEIER, CHRISTIAN ZIMMERMANN, MARWAN DAKKOURI und JÖRG KÄRGER: *Nuclear magnetic resonance study of diffusion and relaxation in hydrating white cement pastes of different water content*. Journal of Applied Physics, 89(12):8061–8065, 2001.
- [Nol99] NOLTE, MARKUS: *Diplomarbeit*. Diplomarbeit, Uni Dortmund, Juni 1999.
- [NPA⁺02] NOLTE, MARKUS, ALEXEI PRIVALOV, JÜRGEN ALTMANN, VLADIMIR ANFEROV und FRANZ FUJARA: *^1H – ^{14}N cross-relaxation in trinitrotoluene – a step toward improved landmine detection*. Journal of Physics D: Applied Physics, 35(9):939–942, April 2002.
- [NS73] NASSI, ISAAC und BEN SCHNEIDERMAN: *Flowchart Techniques for Structured Programming*. SIGPLAN Notices, 8(8):12–26, August 1973.
- [NSV01] NESTLE, NIKOLAUS, A. SCHAFF und W. S. VEEMAN: *Mechanically detected NMR, an evaluation of the applicability for chemical investigations*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 38:1–35, 2001.

- [num08] *numpy — numerical python* <http://numpy.scipy.org/>, 2008.
- [NUT08] *NUTS - NMR Data Processing Software*, 2008.
- [NWN04] NESTLE, NIKOLAUS, BEATA WALASZEK und MARKUS NOLTE: *Reduced apparent longitudinal relaxation times in slice-selective experiments in strong magnetic field gradients*. Journal of Magnetic Resonance, 168(1):46–52, Mai 2004.
- [ODI] *ODIN — Object-oriented Development Interface for NMR Website*.
- [Oli06] OLIPHANT, TRAVIS E.: *Guide to NumPy* <http://www.tramy.us/>. Trelgol, Dezember 2006.
- [Pen03] PENNINGTON, CHARLES H.: *Prospects for Diffusion Enhancement of Signal and Resolution in Magnetic Resonance Microscopy*. Concepts in Magnetic Resonance, Part A, 19(A)(2):71–79, 2003.
- [Phi] *Klinisches MRT System “3T Achieva” von Philips*. Quelle Wikimedia Commons.
- [Phi05] PHILIBERT, JEAN: *One and a Half Century of Diffusion: Fick, Einstein, before and beyond*. Diffusion Fundamentals, 2, 2005.
- [Ple08] PLENDL, DIRK: *Entwicklung eines Magnetsystems für elektronische Field-Cycling-NMR unter Verwendung ferromagnetischer Materialien*. Diplomarbeit, Physik, TU Darmstadt, Februar 2008.
- [Poh05] POHLMANN, KEN C.: *Principles of Digital Audio*. McGraw-Hill, 5. Auflage, 2005.
- [Pri97] PRICE, WILLIAM S.: *Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part 1. Basic Theory*. Concepts in Magnetic Resonance, 9:299–336, 1997.
- [Pri98] PRICE, WILLIAM S.: *Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part II. Experimental Aspects*. Concepts in Magnetic Resonance, 10:197–237, 1998.
- [PTP46] PURCELL, E. M., H. C. TORREY und R. V. POUND: *Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid*. Phys. Rev., 69(1-2):37–38, Jan 1946.
- [PTVF07] PRESS, WILLIAM H., SAUL A. TEUKOLSKY, WILLIAM T. VETTERLING und BRIAN P. FLANNERY: *NUMERICAL RECIPES - The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, dritte Auflage, 2007.

- [pyt08a] *pytables Homepage* <http://www.pytables.org/>, 2008.
- [Pyt08b] *Python Project Homepage* <http://www.python.org/>, 2008.
- [Rad] *Radio Darmstad* <http://www.radiodarmstadt.de/>.
- [Ray01] RAYMOND, ERIC S.: *The Cathedral and the Bazaar*. O'Reilly, zweite Auflage, 2001.
- [RBMC04] RUGAR, D., R. BUDAKIAN, H. J. MAMIN und B. W. CHUI: *Single spin detection by magnetic resonance force microscopy*. *nature*, 430:329–332, Juli 2004.
- [rfc] *RFC 3548 (rfc3548) - The Base16, Base32, and Base64 Data Encodings*.
- [Ros06] ROSENSTIHL, MARKUS: *Construction of a Pulsed Field Gradient NMR Spectrometer and Comparison with Static Field Gradient Systems*. Diplomarbeit, Institute of Condensed Matter Physics, TU Darmstadt, Dezember 2006. Diplomarbeit.
- [RZMK38] RABI, I. I., J. R. ZACHARIAS, S. MILLMAN und P. KUSCH: *A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment*. *Phys. Rev.*, 53(4):318, Feb 1938.
- [SAS88] SAMOLIENKO, A. A., D. Y. ARTEMOV und L. A. SIEBELDINA: *Formation of sensitive layer in experiments on NMR subsurface imaging of solids*. *JETP Letters*, 47(7):417–419, April 1988.
- [SBP07] SALZMAN, PETER JAY, MICHAEL BURIAN und ORI POMERANTZ: *The Linux Kernel Module Programming Guide* <http://tldp.org/LDP/lkmpg/2.6/html/index.html>, 2007.
- [SC58] SIMPSON, J. H. und H. Y. CARR: *Diffusion and Nuclear Spin Relaxation in Water*. *Physical Review*, 111(5):1201–1202, September 1958.
- [sci08] *SciPy — Scientific Python* <http://www.scipy.org/>, 2008.
- [SGN06] STORK, HOLGER, ACHIM GÄDKE und NIKOLAUS NESTLE: *Single-sided and semisingle-sided NMR sensors for highly diffusive samples: Application to bottled beverages*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(15):5247–5252, Juli 2006.
- [SHG⁺08] STORK, HOLGER, ANNIKA HAMBURGER, ACHIM GÄDKE, FRANZ FUJARA und KURT SCHWARTZ: *Spatially resolved characterization of*

- heavy ion irradiated crystals using static field gradient nuclear magnetic resonance.* Journal of Physics: Condensed Matter, 20(275236):1–4, Juli 2008.
- [Sid91] SIDLES, J. A.: *Noninductive detection of single-proton magnetic resonance.* Applied Physics Letters, 58(24):2854–2856, 1991.
- [SLME94] SMITH, S. A., T. O. LEVANTE, B. H. MEIER und R. R. ERNST: *Computer Simulations in Magnetic Resonance. An Object-Oriented Programming Approach.* Journal of Magnetic Resonance, Series A, 106:75–105, 1994.
- [S.M90] S.M.I.S. LDT, Alan Turing Road, Guildford, Surrey, GU2 5YF, England: *MR3020/30 Pulse Programmer Reference Manual*, 1990.
- [Spe04] SPECTRUM GMBH, Grosshansdorf, Deutschland: *Samplerate generation on MI.xxx boards*, 2004.
- [Spi05] SPINCORE TECHNOLOGIES, 4623 NW 53rd Avenue, SUITE 5 Gainesville, FL 32606 USA: *SpinCore PulseBlaster Owner’s Manual*, Mai 2005.
- [ST65] STEJSKAL, E. O. und J. E. TANNER: *Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient.* JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 42(1):288–292, Januar 1965.
- [Sta] STALLMAN, RICHARD M.: *The Free Software Definition.*
- [Sto] STORK, HOLGER: *NMR-Mikrobildgebung an Schwerionen-bestrahlten Kristallen.* Dissertation in Vorbereitung.
- [Str97] STROUSTRUP, BJARNE: *The C++ Programming Language.* Addison-Wesley, 1997.
- [SV97] SCHAFF, ARND und WIEBREN S. VEEMAN: *Mechanically detected nuclear magnetic resonance image of a multilayer system at normal pressure.* Applied Physics Letters, 70(19):2598–2600, Mai 1997.
- [Tak08] TAKEDA, KAZUYUKI: *OPENCORE NMR: Open-source core modules for implementing an integrated FPGA-based NMR spectrometer.* Journal of Magnetic Resonance, 192:218–229, 2008.
- [Tor56] TORREY, H. C.: *Bloch Equations with Diffusion Terms.* Physical Review, 104(4):563–565, November 1956.
- [TS02] TIETZE, U. und CH. SCHENK: *Halbleiter-Schaltungstechnik.* Springer, 12. Auflage, 2002.

- [van08] VAN KAMPEN, N. G.: *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Elsevier Publishing Company, dritte Auflage, 2008.
- [VB08] VALLISNERI, MICHELE und STANISLAV BABAK: *Python and XML for Agile Scientific Computing*. Computing in Science and Engineering, 10(1):80–87, Januar 2008.
- [VD96] VLAARDINGERBROEK, MARINUS T. und JACQUES A. DEN BOER: *Magnetic Resonance Imaging*. Springer, 1996.
- [vE06] VAN ROSSUM, GUIDO und PHILLIP J. EBY: *Coroutines via Enhanced Generators*. Technischer Bericht PEP 342, Python Software Foundation, April 2006.
- [Vog95] VOGEL, HELMUT: *Gerthsen Physik*. Springer, 18. Auflage, 1995.
- [Wal93] WALTER, WOLFGANG: *Gewöhnliche Differentialgleichungen*. Springer, 5. Auflage, 1993.
- [Wic05] WICHMANN, THORSTEN: *Linux- und Open-Source-Strategien*. Springer, 2005.
- [Win61] WINKLER, HORST: *Untersuchung von Adsorptionserscheinungen mit Kerninduktionsmethoden*. Colloque de Leipzig, 1961.
- [Wol05] WOLF, JÜRGEN: *Linux-Unix-Programmierung*. Galileo Computing, 1. Auflage, 2005.
- [WP06] WEBER, CHRISTINE und DIETER PENNER: *Dokumentation Schrittmotoransteuerung (B125)*. Elektronikwerkstatt der Festkörperphysik, Hochschulstraße 6, D-64289 Darmstadt, 2006.
- [WZF08] WEIGER, MARKUS, YI ZENG und MICHAEL FEX: *A closer look into DESIRE for NMR microscopy*. Journal of Magnetic Resonance, 190(1):95–104, Januar 2008.
- [xer08] *xerces xml document parser and model <http://xerces.apache.org/>*, 2008.
- [xml06] *Extensible Markup Language (XML) 1.0 (Fourth Edition) specification <http://www.w3.org/TR/2006/REC-xml-20060816/>*, August 2006.